Deutsch-Britische Kolloidchemikertagung in Leipzig

Die Mitteilung der „Kolloid-Gesellschaft" am Schluß des vorliegenden Heftes. Postverlagsort Dresden

BAND 86 MÄRZ 1939 HEFT 3

UNIVERSITY OF HAWAII
APR 5 1939
LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft** / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. **R. E. LIESEGANG**, FRANKFURT A. M.
PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. **J. REITSTÖTTER**, BERLIN

INHALT

Aus der École Polytechnique u. dem Conservatoire National des Arts et Métiers. Paris.

Dubrisay, R. (Paris), Physikalisch-chemische Untersuchungen an Flüssigkeitsoberflächen (mit 2 Abb.) 273

Mitteilung a. d. Abt. für Chemie a. d. Columbia-Univ., New York.

Thomas, A. W., und **W. G. Stewart** (New York), Über die Natur von Titanoxyd-Hydrosolen (mit 9 Abb.) 279

Aus der Tschechischen Technischen Hochschule in Brünn.

Vašiček, A. (Brünn), Künstlich hergestellte Oberflächenschichten auf Glas (mit 3 Abb.) 288

Aus dem Institut für physikal. Chemie der Universität Göttingen (Direktor: Prof. Dr. A. Eucken).

Wicke, E. (Göttingen), Empirische und theoretische Untersuchungen der Sorptionsgeschwindigkeit von Gasen an porösen Stoffen, II. (mit 13 Abb.) 295

Aus dem Institut für Kolloidchemie d. Techn. Hochschule, Dresden (Vorstand: Prof. Dr. E. Manegold).

Manegold, E., und **K. Kalauch** (Dresden), Über Kapillarsysteme XXII$_3$. Die Neutralitätsstörungen an stromdurchflossenen Membranen (mit 11 Abb.) 313

Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald (Direktor: Prof. Dr. G. Jander).

Stumpf, K. E. (Greifswald), Die Bestimmung der Teilchenzahl aerokolloider Systeme mit dem Spaltultramikroskop und der Verlauf der Aggregation in Aerosolen (mit 8 Abb.) 339

Aus d. Chem. Laboratorium d. Hindu-Universität, Benares, Indien.

Purushotham, A. (Benares, Indien), Die Änderung der Trübung während der Flockung von Mangandioxydsolen mit Quecksilbersulfatlösungen (mit 3 Abb.) . 361

Aus d. Propädeutisch-chemisch. Institut d. Universität zu Helsinki.

Kauko, Y., und **Y. Välkkilä** (Helsinki), Über die Anwendung der Antimonelektrode zu p_H-Messungen bei der Konservierung des Grünfutters (mit 4 Abb.) 365

Simon, W. (Wolhusen, Schweiz), Zur Thermolyse des Glutins 371

WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE SAMMELREFERATE

Aus dem „University Chemical Laboratory Dept. of Chemistry, Physiology, Botany and Soil Science, Dacca, Indien.

Ghosh, J. C., und **T. Banerjee** (Dacca, Indien), Der Mechanismus photochemischer Reaktionen an einigen anorganischen Kolloiden. Der Einfluß des Lichtes in verschiedenen zirkularpolarisierten Zuständen (mit 8 Abb.) 372

Referate:

I. Grenzschichtforschung 387
II. Film- und Fadenforschung 388
III. Kolloidforschung 388
IV. Methoden, Apparate und Analyse . 390
VI. Biochemie und Medizin 391
VII. Technische Kolloidforschung 394

Fortsetzung umstehend.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Bücherbesprechungen:

Eucken, A., Lehrbuch der chemischen Physik, 2. Aufl., I. Band 397
Lepeschkin, W. W., Kolloidchemie des Protoplasmas, 2. Auflage 398
Frey-Wyssling, A., Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate 398
Biltz, H., Experimentelle Einführung in die unorganische Chemie. 22. und 23. Auflage 398
Vincke, E., Vitamine und Hormone und ihre technische Darstellung. 3. Teil: Hormonpräparate (außer Sexualhormonpräparaten) 399
Bredereck, H., und R. Mittag, Ergebnisse der Vitamin- und Hormonforschung 399
Lavoisier, A. L., Traité élémentaire de chimie 399
Weber, K., Inhibitorwirkungen. Eine Darstellung der negativen Katalyse in Lösungen 399
Jahrbuch Heyden 1937 400
Fritz, F., Leinöl-Ersatzstoffe. Kunstharze, Natur- und Kunststoffe, Öle, Firnisse usw. 400
Schulz, E. O., Grundzüge der Glashüttenkunde, Bd. I 400

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Gold, O., und E. Guth, Untersuchungen über die Viskosität von Suspensionen und Lösungen. 9. Zur Theorie der Viskosität von Kugel- und Ellipsoidsuspensionen.
Takada, T., und K. Kanamaru, Elektrokinetische Untersuchungen über Naturseide.
Kanamaru, K., Über den Alterungsvorgang von Nitrozellulose in verschiedenen Medien.
Kanamaru, K., T. Kobayasi und M. Seki, Über die lyophilen Eigenschaften der Zellulose und deren Derivate, V.
Oka, S., Zur Theorie der Doppelbrechung bei nichtkugelförmigen Kolloiden im Ultraschallfelde.
Daneš, Wl. Z., Die Abhängigkeit der Strömung von Benzopurpurinsolen von den Kapillardimensionen.
Merckel, J. H. C., und P. W. Slaagman, Der Einfluß von Salzen auf den Schmelzpunkt von Gelatinegelen.
Mc Bain, J. W., und Ts-Ming Woo, Der Einfluß von Silikaten auf die Wirksamkeit verdünnter, wässeriger Waschmittel zur Bildung thermodynamisch stabiler Kolloidlösungen sonst unlöslicher Farbstoffe.
Lachs, H., J. Kronman und I. Żurawicki, Über die Heterogenität verschiedener Zellusearten, III.
Imre, L., Neuartige radioaktive Verfahren zur Bestimmung der Ionenadsorption an kristallinen Oberflächen, I.
Kuhn, W., Molekülkonstellation und Kristallitorientierung als Ursachen kautschukähnlicher Elastizität.
Kochendörfer, A., Neue Fragestellungen und Ergebnisse der Metallkunde.
Liesegang, Raph. Ed., Spiralbildung bei Niederschlägen in Gallerten.
Sata, N., Über die Wirkung von Ultraschallwellen auf die Kolloiderscheinungen. VI. Mitteilung: Über den Einfluß von Ultraschall auf das Drehungsvermögen von hochmolekularen Substanzen kolloider Natur. 1. Versuche an Gelatinelösungen.
Hofmann, U., und K. Giese, Über den Kationenaustausch an Tonmineralien.
Haevecker, H., Kolloidchemie des Mehles, Teiges und Brotes.

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Beihefte"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Saito, Gi-ito, Das Verhalten der Zellulose in Alkalilösungen.
Zadmard, H., Zur Kenntnis der kolloidchemischen Eigenschaften des Humus.
Balarew, D., Der disperse Bau der festen Systeme und deren Verunreinigung, I.
Samec, M., Studien über Pflanzenkolloide, XLVI.

Die „Kolloid-Zeitschrift" erscheint monatlich. Jedes Heft ist etwa 6—8 Bogen stark: 25 Bogen = 400 Seiten (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- und Sachregister) bilden einen Band. **Preis des Bandes RM 20.—.** Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift" zum **Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung.** — Die „Kolloid-Zeitschrift" ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den **Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32,** erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul.
Postscheckkonten: Dresden 17417, Wien 156672, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Riga 4684, Warschau 194317, Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter **Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2,** zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.
Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

86. Band März 1939 Heft 3

Aus der École Polytechnique und dem Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris.

Physikalisch-chemische Untersuchungen an Flüssigkeitsoberflächen.

Von René Dubrisay[1]*).* (Eingegangen am 5. November 1938)

I. Man kann sagen, daß das systematische Studium auf dem Gebiete der physikalischen Chemie auf die rein rechnerischen Arbeiten des Mathematikers Gibbs[2]) zurückzuführen sind. Dieser Forscher hatte, wie man weiß, aus Überlegungen über die Thermodynamik eine Erscheinung vorausgesagt, die später als Adsorption bezeichnet wurde. Ich werde hier nur die Schlußfolgerungen aus den Gibbs'schen Überlegungen kurz erwähnen.

Wir wollen einmal die Grenzfläche zwischen einer Lösung und einer anderen flüssigen (oder gasförmigen) Phase betrachten. Die Zusammensetzung der Oberflächenschicht kann nicht die gleiche sein, wie diejenige der Hauptmasse im Innern der Flüssigkeit. Der Konzentrationsunterschied des gelösten Stoffes in der Oberfläche und in der Masse kann durch den folgenden Ausdruck dargestellt werden:

$$u = -c\left(\frac{\delta\sigma}{\delta\pi} \Big/ \frac{\delta\pi}{\delta c}\right).$$

u bezeichnet darin den Konzentrationsüberschuß pro Oberflächeneinheit, σ die Oberflächenspannung der Lösung, c die Konzentration des gelösten Stoffes und π den entsprechenden osmotischen Druck[3]).

Wenn $\frac{\delta\pi}{\delta c}$ positiv ist, hat u das umgekehrte Vorzeichen von $\frac{\delta\sigma}{\delta c}$. Das heißt wenn der gelöste Stoff die Oberflächenspannung eines Lösungsmittels erniedrigt, wird die Trennungsfläche der Lösung dieses Stoffes gegen eine andere flüssige Phase an dem gelösten Stoff angereichert und umgekehrt.

Verschiedene Forscher haben versucht, diese Gleichung zu bestätigen. Zu diesem Zwecke ließen sie in der Lösung Blasen aufsteigen, die entweder aus einer mit dem Lösungsmittel nicht mischbaren Flüssigkeit oder aus Luft bestanden. Sie untersuchten die Konzentration der Lösung vor und nach dem Durchleiten der zweiten Phase und bestimmten so die Gesamtmenge m des absorbierten Körpers. Danach berechneten sie das Gesamtvolumen der Blasen; unter der Annahme kugelförmiger Blasen konnten sie deren Oberfläche s errechnen und erhielten schließlich für die Adsorption $u = m/s$. Die Werte der Oberflächenspannung wurden nun als Funktion der Konzentration in Kurven dargestellt, so daß der Ausdruck $\frac{\delta\sigma}{\delta c}$ für jeden Wert von c berechnet werden konnte. Die Gültigkeit des van t'Hoff'schen Gesetzes wurde vorausgesetzt und für den osmotischen Druck $\pi = iRTc$ eingesetzt. Die erste Formel nahm somit folgende Gestalt an:

$$u = \frac{c}{iRT} \cdot \frac{\delta\sigma}{\delta c}.$$

Darin bezeichnet i die Dissoziationskonstante des gelösten Stoffes, R die Gaskonstante und T die Temperatur.

Im allgemeinen ist die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werten nicht sehr gut, wie aus der Tabelle I klar hervorgeht, die aus einer Arbeit von Jacques Duclaux[4]) entnommen ist. Trotzdem darf man meiner Meinung nach hieraus keinen Beweis gegen die Überlegungen von Gibbs ableiten; vielmehr ist folgendes festzustellen:

1. Die Versuchsanordnung enthält zahlreiche Fehlerquellen, einmal bei der Bestimmung der Konzentration vor und nach der Adsorption, aber auch bei der Berechnung der adsorbierenden Oberfläche.

2. Es wird vorausgesetzt, daß der gelöste Stoff weder flüchtig, noch in dem Absorptionsmittel löslich ist, was im allgemeinen nicht vollkommen zutrifft.

3. Es ist in keiner Weise sicher, ob die van't Hoff'sche Beziehung $\pi = iRTc$ anwendbar ist; da nämlich die untersuchten Stoffe häufig kolloider Natur oder auch in Lösung stark polymerisiert sind, ist ihr Molekulargewicht und damit auch der Wert der molekularen Konzentration c nur ungenau bekannt.

---

[1]) Übersetzt von H. Kauffmann (Leipzig).

[2]) Gibbs, Scient. papers I. P. 219 (London 1906).

[3]) R. Dubrisay, Leçons sur la Chimie générale (Paris 1928).

[4]) J. Duclaux, Traité de Chimie Physique appliquée à la biologie (Paris 1934).

Tabelle I.
Adsorptionsformel von Gibbs. Versuchsergebnisse verschiedener Autoren. (Auszug aus der Veröffentlichung von J. Duclaux.)

	Beobachteter Wert · 10^8	Berechneter Wert · 10^8
Bancelin		
Kristallviolett . .	1,1	0,85
Fuchsin	0,3	0,24
Nachtblau . . .	3,9	2,3
Methylenblau . .	0,6	0,35
Frumkin		
Laurinsäure . . .	10,4	11,4
Donnan u. Barker		
Nonylsäure . . .	von 9,5—15,2	von 5,5—12,6 von 2,6— 6,3
Saponin	37	15
Mac Lewis		
Natriumglykocholat	500	7
Kongorot	370	11
Methylorange . .	550	12
Natriumoleat . .	etwa 100	etwa 1
Soda	15	0,75
Koffein	3,7	2
Silbernitrat $\begin{cases} NO_3 \\ Ag \end{cases}$	—	—
	2,5	0,45
Kaliumchlorid $\begin{cases} Cl \\ K \end{cases}$	0,1	0,16
	5	0,17
Kupferchlorür $\begin{cases} Cl \\ Cu \end{cases}$	2	0,2
	3,5	0,2
Mac Bain		
Paratoluidin . . .	2,4	1,5
—	6,5	4,7
—	10,4	6,6
—	13,4	7,1
—	13,0	7,5
Isoamylalkohol . .	16	3,1
Kampfer	11	4

Zusammenfassend läßt sich also wohl sagen, daß aus den Messungen, die zur Bestätigung der Gibbs'schen Gleichung durchgeführt wurden, keine Schlüsse zugunsten oder zuungunsten dieser letzteren Beziehung gezogen werden können. Von qualitativen Beobachtungen kann man dagegen eine beträchtliche Anzahl anführen, die für die Theorie von Gibbs sprechen. Eine der einfachsten, dabei aber erstaunlichsten Tatsachen ist die folgende: die Gleichung gibt eine Erklärung dafür, daß die Wirkung der Stoffe, welche die Oberflächenspannung erniedrigen, stark ist, während der Effekt im umgekehrten Sinne gleich Null oder zum mindesten nur schwach ist. Das rührt daher, daß die spannungserniedrigenden Stoffe nach der Oberfläche hin gezogen werden (in der Oberfläche angereichert werden), wodurch ihre Wirkung gewissermaßen vervielfacht, verstärkt wird. Die anderen dagegen werden in das Innere der Flüssigkeit gedrängt, wo sich ihre Wirkung auf irgendeine Weise selbst aufhebt. Eine direkte qualitative Bestätigung hat neuerdings Bouhet gegeben[5]). Dieser Physiker ließ linear polarisiertes Licht von der Oberfläche einer wässerigen Lösung reflektieren. Er erhielt elliptisch polarisiertes Licht; das Achsenverhältnis der Ellipse ist für Wasser dasselbe wie für Mineralsalzlösungen, die keine merkliche Wirkung auf die Oberflächenspannung des Wassers ausüben oder sie nur leicht erhöhen. Aber diese Verhältniszahl hat in Lösungen von kapillaraktiven Fettsäuresalzen einen ganz anderen Wert; er ändert sich mit der Konzentration und nähert sich sehr rasch einem Zahlenwert, der dem der freien Fettsäuren entspricht.

Die älteren Versuche zur qualitativen Bestätigung des Adsorptionsgesetzes basieren auf dem gleichen Prinzip wie die quantitativen Untersuchungen, von denen weiter oben die Rede war. Das heißt: man zerschäumt die zu untersuchende Lösung mit Hilfe eines Gasstromes (oder durch einen Strom einer mit dem Lösungsmittel nicht mischbaren Flüssigkeit) und vergleicht die Zusammensetzung der Restflüssigkeit mit derjenigen, die aus dem zusammenfallenden Schaum wieder frei wurde. Wenn der gelöste Stoff die Oberflächenspannung des Lösungsmittels erniedrigt, muß die Schaumflüssigkeit angereichert und die Restflüssigkeit verarmt erscheinen in bezug auf die Konzentration der ursprünglichen Lösung. Diese Tatsache wurde von Frl. Benson[6]) an wässerigen Amylalkohollösungen und von Zawidski[7]) an verdünnter Essigsäure festgestellt. Ich konnte diese Ergebnisse darüber hinaus noch verallgemeinern.

Wenn wir einmal eine Lösung betrachten, die sich aus mehreren Stoffen 1, 2, 3 . . . zusammensetzt und uns dabei für jede einzelne die Gibbsschen Überlegungen ins Gedächtnis zurückrufen, erhalten wir:

$$u_1 = -\frac{c_1}{i_1 RT} \cdot \frac{\delta\sigma}{\delta c_1};\quad u_2 = -\frac{c_2}{i_2 RT} \cdot \frac{\delta\sigma}{\delta c_2}$$

usw.

Man ersieht daraus, daß der oder die Stoffe, die am intensivsten auf die Oberflächenspannung einwirken, das heißt also: diejenigen, für die der Quotient $\frac{\delta\sigma}{\delta c}$ den größten Zahlenwert hat, auch diejenigen sein müssen, die an der Oberfläche am

[5]) Bouhet, C. R. Acad. Sci. **185**, 200 (1927) und **188**, 59 (1929).
[6]) Benson, J. physic. Chem. **7** (1923).
[7]) Zawidski, Z. physik. Chem. **35** (1900) und **42** (1903).

stärksten kondensiert werden. Das kann man durch einen sehr einleuchtenden Versuch klarmachen: Man stellt durch Mischen einer Nachtblaulösung mit Fuchsinbase eine violette Flüssigkeit her und erzeugt mit Hilfe eines Luftstroms einen Schaum auf dem Gemisch. Dabei kann man feststellen, daß die aus dem Schaum sich ergebende Flüssigkeit deutlich blau ist, während der Rückstand (die restliche Lösung) sich rot gefärbt hat. Das Nachtblau verringert nämlich die Oberflächenspannung viel stärker als das Fuchsin.

Genauere Ergebnisse erzielt man durch Ausdehnung dieser Versuchsanordnung auf Lösungen, welche mehrere verschiedenartige Alkalisalze von Fettsäuren enthalten. Auf diese Weise war es mir sogar möglich, wirksame Fraktionierungen auszuführen[8]). Ein typisches Beipsiel sei im folgenden erwähnt.

Walker hat gezeigt, daß bei einer Konzentration von 0,1 Gewichtsproz. die Oberflächenspannung des Wassers durch Natrium-Oleat stärker verkleinert wird als durch das Laurat; und zwar beträgt die Abnahme bei gewöhnlicher Temperatur 51,1 Dyn/cm für das Oleat und 22 für das Laurat. Ich habe nun eine Mischung dieser beiden Seifen in der erwähnten Konzentration verwandt und sie mit Hilfe eines CO_2-freien Luftstromes (oder besser noch mittels eines Stickstoffstromes) zerschäumt. Ich konnte so eine „Kopf"-Flüssigkeit, die aus dem zusammengefallenen Schaum stammte, und eine Rest- oder „End"-Flüssigkeit trennen. Nach dem eben Gesagten muß das Verhältnis Ölsäure/Laurinsäure im Schaum einen größeren Wert haben als in der Restflüssigkeit. Um dies in den zwei Fraktionen festzustellen, wurden die Fettsäuren nach Behandeln der Flüssigkeiten mit verdünnter Schwefelsäure mit Äther extrahiert. Die erhaltenen Rückstände wurden in der für Fette üblichen Weise weiter untersucht und folgende Resultate erhalten:

	Schmelzpunkt	Jodzahl
Säuren aus der Schaumflüssigkeit	unterh. 20°	54,5
Säuren aus der Restflüssigkeit	28,5°	16,9

Wenn man für Ölsäure die Jodzahl 90 annimmt, entspricht das Ergebnis etwa einer Ölsäurekonzentration von rund 60 Proz. in der Schaumflüssigkeit und rund 19 Proz. in der Restflüssigkeit.

Es sieht demnach so aus, als ob die Zusammensetzung der Oberfläche einer Lösung von der der Flüssigkeitsmasse deutlich verschieden wäre, und man kann, auch ohne die auftretenden Erscheinungen im einzelnen vollkommen zu analysieren, sagen, daß in Lösungsgemischen die Schaumbildung von wirklichen chemischen Reaktionen begleitet ist. Jean Perrin gebührt das Verdienst, als erster auf diese Tatsache aufmerksam gemacht zu haben[9]). Er konnte zeigen, daß bei der Herstellung eines Schaumes in einer Alkali-Oleat-Lösung sich die Säure im Schaum ansammelt, während die Flüssigkeit mit Alkali angereichert wird. Ich habe diese Untersuchungen mit Lösungen von laurinsauren Salzen wiederholt, die variable Mengen organischer oder anorganischer Base enthielten. In Tabelle II ist zu erkennen, daß die Zerschäumung das gegenseitige Verhältnis von Säure zu Base verändert, und zwar in der Weise, daß die kapillaraktivsten Anteile sich in der Oberfläche anreichern.

Tabelle II.

Natriumlaurat:

Ausgangskonzentration der Laurinsäure 1,25 pro Mille. In den drei ersten Kolonnen ist das Gewichtsverhältnis Base/Säure eingetragen (bei 20 Proz. für das neutrale Laurat Gleichheit), in der vierten Kolonne das Verhältnis der Oberflächenspannung der Restflüssigkeit zur Oberflächenspannung der Schaumflüssigkeit.

Ausgangsflüssigkeit	Schaumfl.	Restfl.	Verhältnis der Oberflächensp.
14,25	9,74	15,50	—
18,30	15,84	20,32	1,26
21,32	19,93	24,86	—
28,72	27,45	32,08	—

Kaliumlaurat:

Gleiche Bedingungen und Bezeichnungen. Für das neutrale Laurat liegt das Verhältnis Base/Säure = 1 bei 28 Proz.

22,65	20,43	24,16	1,19
31,13	25,60	37,05	1,28
33,95	29,53	40,03	1,30

Triäthanolaminlaurat:

Gleiche Bedingungen und Bezeichnungen. Für das neutrale Laurat liegt das Verhältnis Base/Säure = 1 bei 74,5 Proz.

61,45	42,90	86,26	1,29
83,89	66,98	102	1,24
103,32	92,77	112,09	—
112,85	95,13	136,08	—

[8]) R. Dubrisay und verschiedene Mitarbeiter, C. R. Acad. Sci. (1932) und (1933); Bull. Soc. chim. France T. **51** (1932); C. R. du XIIe Congrès de Chimie industrielle (1932).

[9]) J. Perrin, Ann. Physique **10** (1919).

Tabelle III.

Es wurde von Sapaminchloridlösungen ausgegangen, deren Konzentration (in Gramm/Liter) in der ersten Kolonne angegeben ist. Dann wurde die Hälfte der Ausgangslösung zerschäumt. In den Kolonnen N, N′ und N″ ist die mit der Pipettenmethode nach Duclaux erhaltene Tropfenzahl eingetragen, und zwar unter N für die Ausgangslösung, unter N′ für die aus dem Schaum erhaltene und unter N″ für die Restflüssigkeit.

Konzentration der Ausgangsflüssigkeit	N	N′	N″
3/8000	145	176	108
6/8000	160	179	128
9/8000	174	182	161
24/8000	186	192	171
48/8000	195	197	191

Man ersieht hieraus, daß die Zusammensetzung der Schaumflüssigkeit sowohl von der der Ausgangslösung wie auch von der der Restflüssigkeit abweicht. Die Oberflächenspannung der Schäume ist immer schwächer als die der Ausgangslösung und des Rückstandes.

Tabelle IV.

Trimethylstearylammoniumchloridlösungen.

	pH	Oberflächenspannung (Tropfenzahl, ermittelt nach Duclaux)
Ausgangsflüssigkeit	5,8	137
Schaumflüssigkeit .	9,4	152
Rückstand	5,5	102

Analoge Ergebnisse lieferten die sauren Seifen, welche man seit einigen Jahren herstellen kann. In Tabelle III sind die mit Sapaminsalzen, in Tabelle IV die mit Trimethylstearylammoniumchlorid erhaltenen entsprechenden Ergebnisse wiedergegeben. Im Gegensatz zu den bei den gewöhnlichen Seifen beobachteten Erscheinungen ist es hier die Schaumflüssigkeit, die alkalischer geworden ist, während der Rückstand saurer wurde. Aber in allen Fällen findet die Reaktion in einem Sinne statt, daß die kapillaraktiven Stoffe in der Oberfläche angereichert werden.

In einigen Fällen konnte ich sogar noch weiter gehen und wirkliche Reaktionen zeigen. In Tabelle V sieht man, wie die Bor- und die Phosphorsäure durch Laurinsäure ersetzt werden.

Tabelle V.

System Borsäure—Laurinsäure—Natrium

Molares Verhältnis $\frac{\text{Natrium}}{\text{Borsäure}}$	
Ausgangsflüssigkeit	0,93
Schaumflüssigkeit	0,96
Rückstand	0,87

System Borsäure—Laurinsäure—Kalium

Molares Verhältnis $\frac{\text{Kalium}}{\text{Borsäure}}$	
Ausgangsflüssigkeit	1,00
Schaumflüssigkeit	1,10
Rückstand.	0,95

II. Nun erhebt sich selbstverständlich eine wichtige Frage: Was sind das für Stoffe, die imstande sind, nach Auflösen in einer Flüssigkeit, deren Oberflächenaktivität zu erniedrigen und infolgedessen sich in der freien Oberfläche derselben anzureichern? Kann man in der Formel dieser Stoffe kapillaraktive Gruppen zeigen, wie man es bei den Farbstoffen mit den chromophoren Gruppen kann? Durch welchen Mechanismus kann man anderseits diese Aktivität erklären?

Ich möchte hier wenigstens für den Fall der wässerigen Lösungen zeigen, daß mir die Ergebnisse jahrelanger Untersuchungen gestatten, wenigstens in einigen Fällen eine vorläufige Antwort auf die oben gestellten Fragen zu geben. Die Stoffe, welche fähig sind, die Oberflächenspannung des Wassers oder auch seine Grenzflächenspannung gegenüber einer damit nicht mischbaren Flüssigkeit herabzusetzen, sind außerordentlich zahlreich. Es folgt weiter unten eine Aufzählung, die jedoch keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt. Man kann hier beispielsweise anführen:

Die eigentlichen Seifen, also die Alkalisalze der Fettsäuren,

die Äthanolamin-Salze derselben Säuren,

die Alkalisalze komplizierterer Säuren: Gallensäuren, Harzsäuren, Sulfonsäuren, die sich von polyzyklischen Kohlenwasserstoffen ableiten, Naphthensäuren, Alkylsulfonsäuren usw.,

Mineralsalze gewisser Basen (saurer Seifen), wie Sapamin, Trimethylstearylammonium, von dem bereits weiter oben die Rede war, und seine Homologen usw.,

Alkohole,

Glukoside, wie z. B. das Saponin,

Eiweißkörper usw.

Diese Stoffe haben zwar ganz verschiedene chemische Eigenschaften und Konstitutionen, aber einen Grundzug haben sie alle gemeinsam: ein hohes Molekulargewicht. Die gewöhnlichen Seifen, die sich hauptsächlich aus Oleaten und Stearaten zusammensetzen, haben Kohlenstoffketten von 18 C-Atomen, die Taurocholsäure eine solche von 26, das Cholesterin, ein Stoff von höchster Emulgierfähigkeit, ist ein Alkohol mit einer

Kette aus 27 C-Atomen. Dieser Zusammenhang zwischen Kapillaraktivität und Größe des Molekulargewichtes zeigt sich übrigens auch deutlich in verschiedenen Reihen, in denen im allgemeinen die höheren Homologen mit steigendem Molekulargewicht eine immer größere Kapillaraktivität besitzen.

Diese Tatsache wurde zuerst von Duclaux für die Alkohole der Paraffinreihe festgestellt. Er erkannte, daß bei gleicher molarer Konzentration die Kapillaraktivität des Äthylalkohols zweimal, die des Amylalkohols 33mal so stark war wie die des Methylalkohols und die des Kaprylalkohols wiederum 16mal so stark wie die des Amylalkohols. Diese Beobachtungen wurden von Traube verallgemeinert[10]).

Emil Duclaux[11]) machte übrigens an den Säuren der Paraffinreihe ganz analoge Beobachtungen: Eine Pipette, welche mit reinem Wasser 100 Tropfen gab, zeigte bei der Füllung mit verdünnter Essigsäure 105, mit Propionsäure 113, mit Valeriansäure 183 und mit Caprinsäure 263 Tropfen, bei gleicher Normalität der Lösungen. Die geringe Löslichkeit der Seifen verhindert ein gleiches Vorgehen in derselben Größenordnung; trotzdem konnte ich im Laufe von Untersuchungen, die zu einem anderen Zwecke vorgenommen wurden, feststellen, daß bei den Seifen, wie bei den Alkoholen, die Kapillaraktivität mit dem Molekulargewicht zunimmt.

Im Jahre 1899 hatte Donnan zeigen können, daß die Grenzflächenspannung, welche an der Trennungsfläche des Wassers gegen eine mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit (Petroleum, Vaselinöl, Benzin usw.) wirkt, in ganz außerordentlich starkem Maße durch den Zusatz einer Spur Alkali zu der wässerigen Phase gesenkt werden konnte, wenn in der organischen Flüssigkeit Stearinsäure, Ölsäure oder eine analoge Säure gelöst war. Um das zu demonstrieren, genügt es, mit Hilfe einer Pipette mit gebogener Spitze unterhalb der Wasseroberfläche eine Lösung von Stearinsäure in Vaselinöl langsam ausfließen zu lassen. Bei Verwendung von 5 ccm Öl erhält man in reinem Wasser 48 Tropfen; enthält das Wasser 5/8000 Mol/Liter Soda, ändert sich die Tropfenzahl in 95 und bei einer Molarität von 1/800 in 117. Donnan schreibt diese Erscheinung der Bildung eines Seifenhäutchens an der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten zu. Tatsächlich kann man auch aus den in Tabelle VI zusammengestellten Zahlen feststellen, daß der Effekt in der Fettsäurereihe erst bei der Caprinsäure merklich wird, also bei der ersten Säure, deren Natriumsalz als Seife bezeichnet werden kann. Weiterhin aber sieht man deutlich, daß die Intensität des Effektes von der Caprinsäure bis zur Stearinsäure konstant ansteigt. Auch hier wächst also die Kapillaraktivität mit dem Molekulargewicht[12]).

Tabelle VI.

Säuren	Konzentration der Säure im Benzin in Proz.	Volumen von 10 Tropfen in n/800 Sodalsg.
Caprinsäure . .	0,5	2,00
Laurinsäure . .	0,5	1,94
Myristinsäure .	0,5	0,98
Palmitinsäure .	0,5	0,20
Stearinsäure . .	0,5	0,02
Stearinsäure . .	0,025	1,16
Arachidinsäure .	0,025	1,48
Neokerotinsäure	0,025	1,78

Diese Ergebnisse genügen aber noch nicht zur Definition der kapillaraktiven Stoffe. Um weiterzukommen, müssen wir von folgenden Überlegungen ausgehen:

1. Die Forschungen von Piper und Muller[13]) haben ergeben, daß Schichten von Paraffin oder Fettsäuren, welche auf eine ebene feste Fläche aufgebracht wurden, sich so orientierten, daß sich die Kohlenstoffketten untereinander parallel anordneten. Eine analoge Erscheinung zeigt sich bei der Ausbreitung wasserunlöslicher Flüssigkeiten, z. B. von Ölsäure, an einer Wasserober-

[10]) J. Traube, Liebigs Ann. Chem. **265** (1891).

[11]) E. Duclaux, Ann. Chim. et de Phys. (1870) und (1878).

[12]) Die Löslichkeit der Alkohole wie auch der Seifen nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab. Dazu kommt, daß die Kapillaraktivität der Stoffe einer homologen Reihe steigt, während die Löslichkeit abnimmt. Ich habe diese Tatsache sowohl durch Versuche bestätigen, wie auch eine theoretische Grundlage dafür geben können*). Es ist noch auf eine Anomalie hinzuweisen, die beim Betrachten der Tabelle VI auffällt: Die Intensivität der Erscheinung wächst zwar zunächst bis zur Stearinsäure mit dem Molekulargewicht an, fällt aber in der Folge wieder ab. Das hat seinen Grund darin, daß die Alkalisalze der höheren Fettsäuren der Paraffinreihe in Wasser vollkommen unlöslich sind und daß infolge der Bildung eines festen Häutchens in der Trennungsfläche der beiden Flüssigkeiten der Begriff der Grenzflächenspannung seinen Sinn verliert.

*) R. Dubrisay, Bull. Soc. chim. France T **13** (1913); Ann. Chim. **9** (1918); Mémorial des Sciences physiques: Application des mesures de tension superficielle à l'analyse chimique (Paris 1929).

[13]) Muller, Trans. chem. Soc. **123** (1923); Nature (1925); Piper und Grindley, Proc. physic. Soc. London (1923); vgl. auch J. J. Trillat, Les applications des rayons X (Paris 1930).

fläche. Auch in diesem Falle sind die Kohlenstoffketten untereinander parallel, und zwar so, daß sie senkrecht zur freien Oberfläche mit den COOH-Gruppen in das Wasser tauchen. Diese Tatsache befindet sich in Übereinstimmung mit den Anschauungen von Langmuir[14]) über die chemische Theorie der Kapillarerscheinungen. Zweifellos handelt es sich bei den beiden erwähnten Beispielen nicht um Adsorption im eigentlichen Sinne; sicher aber kann man ähnliche Verhältnisse sowohl bei der Anreicherung einer gelösten Substanz in der freien Oberfläche einer Flüssigkeit, wie auch in der Grenzfläche zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten annehmen.

2. Das Wasser hat ein sehr starkes Dipolmoment. Seine Molekeln haben also die Tendenz, sich mit den entgegengesetzten Ladungen aneinanderzulagern, wie es Fig. 1 zeigt.

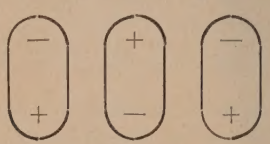


Fig. 1

Bei den in der Oberfläche angereicherten Molekeln ergeben sich daraus elektrische Anziehungskräfte und somit eine gesteigerte Kapillaraktivität. Wenn wir jetzt annehmen, daß der gelöste Stoff (oder die Reaktionsprodukte der gelösten Stoffe, wie weiter oben erwähnt wurde) die Tendenz hat, sich durch Adsorption an der Oberfläche an Wassermolekeln anzulagern, dann ergibt sich, daß dadurch die elektrostatische Anziehungswirkung der entfernten Wassermolekeln beeinträchtigt wird, was eine Verminderung der Kapillaraktivität zur Folge haben muß.

Bei den Seifen kommt noch ein weiterer Grund für die Verringerung der Oberflächenspannung hinzu. Die Anordnung der Seifenmolekeln an der Wasseroberfläche kann man sich so vorstellen, wie in Fig. 2 schematisch dargestellt ist.

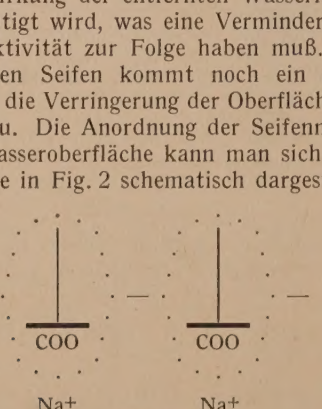


Fig. 2

[14]) Vgl. zu diesem Thema Langmuir, J. amer. chem. Soc. **39** (1917); Harkins, ibidem; Rideal, An Introduction to Surface chemistry (Cambridge 1926).

Die COONa-Gruppe taucht in das Wasser. Wie Mac Bain[15]) vorgeschlagen hat, soll man sich die Seifen in Wirklichkeit als Kolloidelektrolyte vorstellen, in der Art, daß zum mindesten ein Teil der Molekeln in ein positiv geladenes Na-Ion und einen negativ geladenen Rest dissoziiert ist. Infolge der Größe, der gestreckten Gestalt und der Verteilung der Molekeln wird elektrostatische Abstoßung zwischen zwei benachbarten Resten auftreten, und zwar um so stärker, je länger die Kette, also auch, je höher das Molekulargewicht ist.

Diese Überlegung läßt sich augenscheinlich nicht nur auf die Seifen im eigentlichen Sinne, sondern auch auf die modernen Netzmittel, wie Alkoholsulfonate höherer Alkoholhomologen, Salze des Sapamins usw. anwenden.

Bei den Alkoholen kann man nicht mehr von Ionisation sprechen, wohl aber liegen auch hier polare Molekeln vor, die, wenn sie einmal adsorbiert sind, sich nicht mehr, wie die Wassermolekeln, assoziieren können, da sie sich mit den Kohlenstoffketten parallel zueinander orientieren müssen. (In diesem Falle taucht die OH-Gruppe in das Wasser.) Ihre Polarität ruft im Gegenteil eine abstoßende Wirkung zwischen den gleichsinnigen Ladungen hervor, und diese Abstoßung muß ebenfalls mit der Kettenlänge zunehmen.

Es ist anzunehmen, daß diese Überlegungen auch für andere kapillaraktive Stoffe heranzuziehen sind. Da aber die Konstitution dieser Körper ziemlich kompliziert und zum Teil nur unzureichend bekannt ist, erscheint es zur Zeit unmöglich, auf diesem Gebiete weitere Aussagen zu machen.

Zusammenfassung.

Es ist bekannt, daß Gibbs auf Grund thermodynamischer Überlegungen zu der Überzeugung kam, daß die Zusammensetzung der freien Oberfläche einer Lösung eine andere sein müsse als die im Innern der Flüssigkeit. Er stellte auch eine Beziehung dafür auf, deren experimentelle Bestätigung von verschiedenen Forschern versucht wurde. Die Übereinstimmung zwischen der Theorie und den gemessenen Werten ist im allgemeinen mäßig, so daß man darin ein Argument gegen die Gültigkeit der Gibbs'schen Beziehung sehen wollte.

Der Verfasser zeigt, daß dies letztere ein Trugschluß ist. Er konnte im Gegenteil an einer großen Zahl konkreter Tatsachen beweisen, daß die Theorie von Gibbs zumindest qualitative Gültigkeit besitzt. So war es beispielsweise mög-

[15]) Mac Bain, Kolloid-Z. **12** (1913).

lich, Voraussagen hinsichtlich der Fraktionierung durch Oberflächenkräfte zu machen, die sich später tatsächlich in Lösungsgemischen durchführen ließen.

Im zweiten Teil seiner Arbeit versucht der Verfasser den Einfluß zu klären, den die Konstitution auf die Fähigkeit der Stoffe, die Oberflächenspannung des Wassers zu erniedrigen, hat. Durch Verknüpfung bereits bekannter Tatsachen mit den Folgerungen aus den Ergebnissen seiner eigenen Untersuchungen schließt der Verfasser, daß solche Stoffe erstens hohes Molekulargewicht, weiterhin im allgemeinen lange Ketten besitzen, und daß endlich zumindest in einer Anzahl von Fällen die Erniedrigung der Oberflächenspannung auf die hindernde Wirkung elektrostatischer Kräfte zwischen den ionisierten oder polaren Molekeln zurückzuführen ist.

Mitteilung aus der Abteilung für Chemie an der Columbia-Universität, New York.

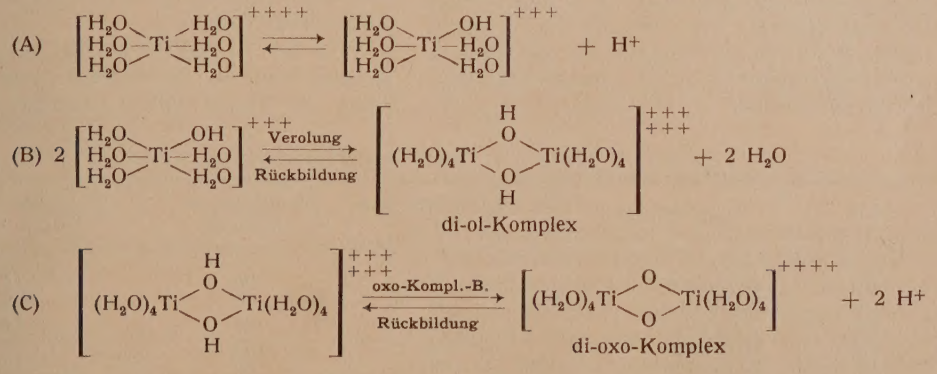
Über die Natur von Titanoxyd-Hydrosolen.

Von Arthur W. Thomas und Walter G. Stewart.[1])

(Eingegangen am 19. November 1938)

Vorangehende Veröffentlichungen (2—7) aus diesem Laboratorium haben das Verhalten gewisser sogenannter Metall-„oxyd"-Hydrosole einschließlich Thorium-„oxyd" (5) und Zirkon-„oxyd" (6) erklärt mit Hilfe der Annahme, daß der Aufbau der Mizellen einer mehrfachen ol- und/oder oxo-Struktur entspricht, und daß gewisse Eigenschaften dieser kolloiden Lösungen vorausgesagt werden können auf Grund der Kenntnis von den Eigenschaften der molekularen Lösungen des kernbildenden Metallions.

Die Bildung des sogenannten „Titanoxyd"-Hydrosols oder genauer gesagt die Bildung von basischen Titanmizellen in wässeriger Lösung kann folgendermaßen dargestellt werden, wenn man die Werner-Pfeiffer'schen Anschauungen (8) über Hydrolyse und Verolung sowie die Annahme von oxo-Komplex-Bildung (9) benutzt und dem Titan die Koordinationszahl 6 zuordnet:



Es sei daran erinnert, daß, wie Stiasny (12) nachwies, der in (B) dargestellte ol-Komplex nur einer von vielen möglichen Komplexen ist, da zum Beispiel gewisse einzelne Komplexe mehrfach verolte, mehrkernige Komplexe bilden können, und es wurde von unserem Laboratorium (2) der Gedanke nahegelegt, daß die Mizellen von Metalloxyden lediglich solche mehrkernige Komplexe sind, die groß genug sind, um in das Gebiet der kolloiden Dimensionen zu fallen. Von diesem Gesichtspunkt aus ist also das Metalloxyd-Mizell als mehrkerniger, mehrfacher ol- und/oder oxo-Metallkomplex zu betrachten, der außer den ol- und oxo-Brücken Hydroxyl- und aquo-Gruppen, sowie auch einige von den „Gegenionen" in koordinativer Bindung zum Zentralatom enthält.

So gesehen sind die Eigenschaften dieser Hydrosole vorauszusagen auf Grund der Kenntnis der Werner'schen Chemie der einzelnen Metallionen und der Kenntnis der Natur und Eigenschaften von molekularen, basischen Komplexen des Metalls.

[1]) Übersetzt von W. Mischke (Leipzig).

Da Studien über Thorium- und Zirkonoxyd-Hydrosole schon von unserem Laboratorium veröffentlicht worden sind, hielten die Verfasser es für interessant, Titan-Hydrosole zu untersuchen und zu sehen, ob sich irgendwelche Wechselbeziehungen feststellen lassen, die sich aus ihrer Stellung im periodischen System ergeben.

Um auf die Gleichungen (A), (B) und (C) zurückzukommen, so sei daran erinnert, daß bei Zugabe von OH-Ionen zu dem System die obigen Reaktionen nach rechts verlaufen — die rückläufigen Reaktionen jedoch finden bei Zusatz von Säuren nur im Falle der Reaktionen A und B statt. Die geringe Löslichkeit von Titanoxyd und gealterten Solen in konzentrierten Säuren weist auf die Irreversibilität der Reaktion C hin.

Benutzte Materialien:

Die Hydrosole wurden dargestellt durch Hydrolyse von Titantetrachlorid (13) und durch Peptisation einer Suspension von Titanoxydhydrat wie folgt:

a) Titantetrachlorid wurde zu einer großen Menge Wasser zugegeben, das genügend Chlorwasserstoffsäure enthielt, um die Bildung eines Niederschlages zu verhindern. Die Lösung wurde mit fließendem, destilliertem Wasser dialysiert, bis eine Probe mit Silbernitrat auf Chlorionen im Diffusionsprodukt nur eine geringe Trübung zeigte. Während der Dialyse war die Bildung eines Sols erkennbar an der zunehmenden Opaleszenz der Lösung.

b) Ammoniumhydroxyd wurde zu der wie oben erhaltenen salzsauren Lösung zugesetzt, um das Oxydhydrat auszufällen (wobei sorgfältig ein Ammoniaküberschuß vermieden wurde). Nachdem der Niederschlag mehrfach abwechselnd gewaschen und zentrifugiert worden war, wurde er in destilliertem Wasser suspendiert und durch Chlorwasserstoffsäure mit Hilfe mechanischer Rührung peptisiert. Die erhaltenen Sole wurden wie oben dialysiert.

Die Dialysiertechnik war folgendermaßen: Destilliertes Wasser lief durch einen Nitrozellulosebeutel, der in den Becher mit dem Sol eintauchte; letzterer wurde während der Dialyse mechanisch gerührt. Um die Durchlässigkeit zu erhöhen, wurden die Nitrozellulosebeutel in 85proz. Äthylalkohol 24 Stunden lang eingeweicht. Sie wurden dann mit destilliertem Wasser gewaschen und bis zum Gebrauch darin aufbewahrt.

Nach der Dialyse wurden die Sole eine Stunde lang mit 1200 Umdrehungen/Min. bei einem rotierenden Durchmesser von 42 cm zentrifugiert. Die überstehende Flüssigkeit wurde abgehebert und zur Aufbewahrung in „No-Solvit"(14)-Flaschen filtriert.

Relative Angaben über die Herstellung und gewisse Eigenschaften der bei diesen Untersuchungen verwendeten Sole sind in Tab. I und II zusammengestellt.

Um den Titangehalt der Sole zu bestimmen, wurden etwa 60 ccm konzentrierter Schwefelsäure zu 50 ccm Sol hinzugefügt und diese

Tabelle I. Angaben über die Herstellung der Sole.

Sol	Darstellungsart	angewandte ccm $TiCl_4$	Dialysierdauer Stunden	Zur Dialyse verwandtes Wasser (Liter)
B_H	Hydrolyse	50	90	140
C_P	Peptisation	50	76	120
D_H	Hydrolyse	50	85	140
E_H	Hydrolyse	100	105	160
F_P	Peptisation	100	80	120
F_D	Verdünnung von F_P			

Tabelle II. Angaben über die Eigenschaften der Sole.

Sol	Ti-Gehalt Milliäqu./Ltr.	Cl-Gehalt Milliäqu./Ltr.	Verhältnis Ti/Cl	p_H*)	Aussehen auffallend. L.	Aussehen Durchsicht
B_H	41,1	4,4	9,3	2,44	blau opalesz.	orange opalesz.
C_P	360	5,5	65	2,65	trüb	weiß
D_H	340	12,3	28	2,23	blau opalesz.	blau opalesz.
E_H	868	17,0	51	2,29	blau opalesz.	blau opalesz.
F_P	627	15,6	40	2,26	blau opalesz.	blau opalesz.
F_D	62,7	1,56	40	2,83	weniger opalesz.	weniger opalesz.

*) Das p_H wurde sofort nach der Herstellung (nach beendeter Dialyse) bestimmt.

Mischung bis zur molekularen Lösung erhitzt. Dann wurde es mit Wasser auf 500 ccm aufgefüllt und das Titan durch Fällung mit Ammoniak und Glühen des Niederschlages bestimmt (15).

Der Chloridgehalt wurde durch eine Leitfähigkeitsmethode bestimmt. Zu je 50 ccm Silbernitratlösung in 200 ccm „Non-Sol"(14)-Flaschen wurden 50 ccm Sol zugefügt und der Niederschlag mit 7 Umdrehungen/Min. 12 Stunden lang bei $25^0 \pm 0{,}5^0$ C in einem dunklen Raum rotieren gelassen. Die Messungen der Leitfähigkeit der einzelnen Lösungen ergaben die in Fig. 1 dargestellten Ergebnisse. Aus den Knicken in den Kurven werden die Chloridgehalte bestimmt. Die Brauchbarkeit dieser Methode wurde dadurch bestätigt, daß eine Probe des Hydrosols mit Natriumkarbonat zur Trockne eingedampft wurde mit anschließender Sodaschmelze. Darauf wurde das Chlor als Silberchlorid gravimetrisch bestimmt.

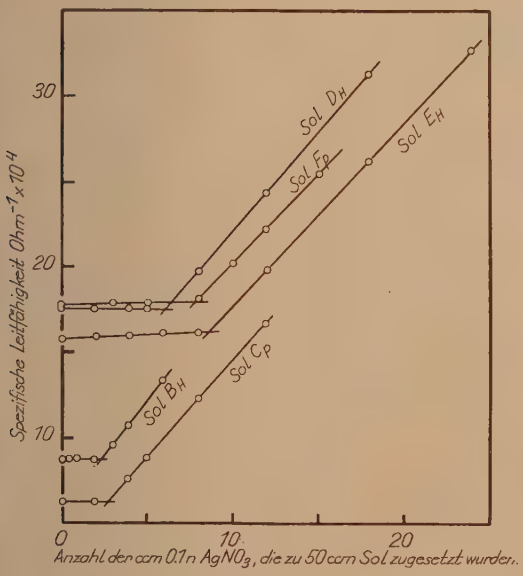


Fig. 1

In dieser Untersuchung berichten wir über die Wirkung gewisser Kaliumsalze auf die p_H-Werte der Hydrosole. Im folgenden werden wir solche Messungen als „Salztitrationen" bezeichnen. Für diese „Salztitrationen" wurden 0,1 n Lösungen hergestellt durch Mischen von n-Kaliumhydroxydlösungen und den entsprechenden chemisch reinen Säuren (mit Ausnahme des Nitrats und Sulfats, wo die reinen Salze verwendet wurden). Diese Lösungen wurden so eingestellt, daß ihr p_H in das Gebiet $p_H = 6{,}5 \pm 0{,}3$ fiel. Die genauen Angaben sind in Tab. III zusammengestellt.

Tabelle III.

p_H von 0,1 n Kaliumsalzlösungen.

Zitrat	6,72	Propionat	6,71
Laktat	6,32	Succinat	6,67
Malat	6,65	Sulfat	6,53
Oxalat	6,51	Tartrat	6,59
Nitrat	6,22		

Die p_H-Bestimmungen wurden mit einer Glaselektrode ausgeführt. Es wurde eine kugelförmige, mit 0,1 m Chlorwasserstoffsäure gefüllte Elektrode in Verbindung mit einer 0,1 m HCl-Kalomel-Elektrode benutzt. Die Kugel war von einem Glasmantel umgeben, in den die Untersuchungslösung mittels eines Gummiballs hochgezogen wurde. Die kleine Glasspitze einer 0,02 m KCl-Kalomel-Elektrode wurde in das Rohr am Boden des Glasmantels eingeführt. Nach jeder Messung wurden ein paar Tropfen 0,02 m KCl-Lösung aus der Bezugselektrode austropfen gelassen, um Verunreinigung durch Diffusion zu vermeiden.

Der mit der Glaselektrode benutzte Verstärker war ein modifizierter Ellis-Kiehl-Apparat (16), und wir danken Herrn Prof. S. J. Kiehl, der die Konstruktion des Apparates für uns persönlich überwachte. Die Potentiale wurden an einem Leeds und Northrup Typ K 2-Potentiometer abgelesen, und die p_H-Werte waren auf 0,01 p_H-Einheit reproduzierbar.

Einfluß von Alterung und Erhitzen auf die p_H-Werte.

p_H-Messungen an den Hydrosolen über einen Zeitraum von 6 Monaten zeigen, wie in Tab. IV dargestellt, daß beim Altern der Sole bei Zimmertemperatur die p_H-Werte zwar abfallen, daß die Abnahme aber nur gering ist und nicht über 0,1 p_H-Einheit hinausgeht. In dieser Hinsicht unterscheiden sich die Titanoxyd-Sole von Zirkon- und Thoriumoxyd-Solen, wie sie in diesem Laboratorium gemessen wurden. Bei 6 Monaten Alte-

Tabelle IV. p_H-Werte der Sole beim Altern bei Zimmertemperatur.

Sol	ursprünglich	2 Monate	4 Monate	6 Monate
B_H	2,44	2,39	2,36	2,36
C_P	2,65	2,61	2,59	2,59
D_H	2,23	2,23	2,22	2,22
E_H	2,29	2,24	2,22	
F_P	2,26	2,21	2,21	

rung von Zirkonoxyden bei Zimmertemperatur wurde eine Abnahme von 0,3 p_H-Einheit beobachtet (6), während für die p_H-Werte von Thoriumoxyd-Solen Abnahmen bis zu einer p_H-Einheit in 4,5 Monaten gefunden wurden (5). Es sei erwähnt, daß der Grad der oxo-Komplex-Bildung in frisch bereiteten Solen mit abnehmendem Atomgewicht in der vierten Hauptgruppe des periodischen Systems ansteigt; denn je geringer der Grad der oxo-Komplex-Bildung in einem frisch bereiteten Sol ist, um so größer ist die Möglichkeit für eine spätere oxo-Komplex-Bildung und damit für eine p_H-Abnahme.

Ein weiterer Beweis für den hohen Grad der oxo-Komplex-Bildung bei „Titanoxyd"-Hydrosolen wurde durch das Verhalten der Sole E und F geliefert, die gekocht und dann bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurden. Beim Kochen in einer Pyrex-Glas-Rückflußapparatur ergaben sich die in Tab. V dargestellten Ergebnisse. Während des

Tabelle V. p_H-Änderungen bei den Solen E_H und F_P nach dem Kochen und darauffolgendem Aufbewahren bei 25° C.

Sol	Kochdauer Stunden	p_H sofort nach dem Kochen	p_H nach 3 Monaten Aufbewahrg.
E_H	0	2,29	2,22
E_H	48	2,19	2,16*)
E_H	95	2,15	2,14*)
E_H	192	2,13	2,12*)
F_P	0	2,26	2,20
F_P	192	2,11	2,11

*) Geringe Sedimentation.

Kochens erhielt das Sol ein trüb-weißes Aussehen. Die Daten zeigen eine Höchstabnahme von nur 0,16 p_H-Einheit nach 192 Stunden Kochen und keinerlei p_H-Zunahme beim darauffolgenden Altern bei Zimmertemperatur. Im Vergleich mit „Zirkonoxyd"-Hydrosolen, die p_H-Abnahmen von 1 bis 1,3 Einheiten (6) beim Kochen zeigten, und mit „Thoriumoxyd"-Hydrosolen, wo die p_H-Abnahme 1,7 Einheiten (5) betrug, sieht man wieder, daß der Grad der oxo-Komplex-Bildung bei frisch bereiteten Solen in der Reihenfolge Ti > Zr > Th angenommen werden kann. Will man die Annahme von oxo-Komplexen in diesem Zusammenhang vermeiden, so würde man sagen, daß die saure Natur dieser Hydrosole in der Reihenfolge Ti > Zr > Th verläuft, was man auch aus der Stellung dieser Elemente im periodischen System erwarten muß. Es ist von Interesse zu bemerken, daß nach dem Abkühlen der gekochten Sole auf Zimmertemperatur das Thoriumoxyd-Sol eine p_H-Zunahme um 0,45 Einheiten nach drei Monaten Stehen (5) bei Zimmertemperatur zeigte, während eine solche Umkehrung bei Titan- und Zirkonoxyd(6)-Solen nicht beobachtet werden konnte. Damit hat man den Beweis für die geringe Reversibilität der Gleichung (C) im Falle des Thoriumoxyds und für die Irreversibilität in den Fällen der anderen erwähnten Sole.

Da der Prozeß der oxo-Komplex-Bildung eine Verringerung der elektrischen Ladung des Mizells bewirkt, ist eine Abnahme der Stabilität bei der oxo-Komplex-Bildung zu erwarten. Ein Beweis dafür ist das Auftreten eines Niederschlags im Falle des Sols E_H (Tab. V) beim Altern bei Zimmertemperatur nach dem Kochen. Ein weiterer Beweis kann durch Messung der Flockbarkeit (Schwellenwerte) erbracht werden. Infolge der geringeren Teilchenladung müßte der oxo-Komplex weniger Anionen zur Fällung brauchen als der ursprüngliche ol-Komplex.

Die Schwellenwerte (17) wurden wie folgt bestimmt, wobei Sol F_P vor und nach 192stündigem Kochen gemessen wurde. In 8 Proberöhrchen wurden je 5 ccm Hydrosol gegeben. Je 5 ccm Salzlösungen verschiedener Konzentrationen wurden in 8 andere Probegläschen gegeben. Das Hydrosol wurde jeweils in die Salzlösung gegeben; die Mischung wurde zurückgegossen in das Sol-Gläschen und nochmals zurück in das Salzlösungsgläschen. Darauf wurde der Niederschlag in den Gläschen 5 Minuten lang mit 1000 Umdrehungen/Min. zentrifugiert. Dies wurde wiederholt, bis für den Grenzwert zwei charakteristische Größen erhalten wurden. Die in Tab. VI zusammengestellten Ergebnisse bestätigen den oben gezogenen Schluß.

Tabelle VI. Schwellenwerte von Kaliumsalzen (Millimol/Liter).

Salz	Sol F_P	Sol F_P gekocht
Sulfat	2,6	1,7
Oxalat	6,2	3,0
Zitrat	5,2	3,8
Propionat	13	11
Chlorid	610	380

Durch verschiedene Kaliumsalze hervorgerufene p_H- und Leitfähigkeitsänderungen.

Der Einfluß verschiedener Anionen auf die p_H-Werte von Hydrosolen wurde in folgender Weise studiert. In jedem Fall wurden 50 ccm einer Kaliumsalzlösung, die durch Verdünnung der 0,1 n-Lösungen (Tab. III) mit Wasser erhalten

wurden, zu 50 ccm des Hydrosols zugesetzt. Dann ließ man die Mischung in einer „Non-Sol"-Glasflasche bei 25° ± 0,5° C 12 Stunden lang rotieren. Weitere 50 ccm der Salzlösung wurden mit 50 ccm Wasser verdünnt und in derselben Weise behandelt. Am Ende der 12 Stunden wurden die p_H-Werte der Hydrosol-Salzmischungen mit Hilfe der Glaselektrode gemessen und die Leitfähigkeiten (18) derselben und der reinen wässerigen Salzlösungen bestimmt.

Einen Hinweis auf die Zeit, die zur Einstellung des Gleichgewichtes zwischen dem zugesetzten Salz und dem Hydrosol erforderlich ist, bietet Tab. VII, die die Ergebnisse enthält, die beim Zusatz von 50 ccm Sol zu 50 ccm 0,02 n Kaliumzitratlösung erhalten wurden. Diese Konzentration wurde gewählt, weil im Falle des Sols Cp die spezifische Endleitfähigkeit höher und im Falle des Sols D_H niedriger war als die ursprüngliche Leitfähigkeit des Sols. Augenscheinlich war die Reaktionszeit von 12 Stunden ausreichend zur Einstellung des Gleichgewichtes.

Tabelle VII. Reaktionsgeschwindigkeit mit Kaliumzitrat.

Zeit in Minuten	Sol C_P		Sol D_H	
	p_H	Leitf. $Ohm^{-1} \cdot 10^4$	p_H	Leitf. $Ohm^{-1} \cdot 10^4$
0	2,81*)	6,3*)	2,44*)	17,4*)
1,25	6,08	11,83	4,75	11,95
2	6,09	11,78	4,75	11,94
3	6,10	11,76	4,76	11,93
5	6,13	11,72	4,76	11,91
10	6,14	11,66	4,77	11,87
15	6,15	11,63	4,77	11,86
30	6,16	11,57	4,79	11,83
60	6,17	11,53	4,79	11,79

*) Das Sol wurde mit einer entsprechenden Menge Wasser verdünnt.

Die Ergebnisse der „Salztitrationen" (Fig. 2 bis 8) (20) zeigen, daß in jedem Falle außer beim Nitrat das p_H bei geringen Salzkonzentrationen zunächst langsam, dann plötzlich anstieg, um schließlich bei weiterem Salzzusatz sich nur noch wenig zu ändern. Die Fähigkeit der Anionen, das p_H der Sole zu erhöhen, wird durch die Ergebnisse beim Sol E_H (Tab. VIII) veranschaulicht. Die Reihenfolge: Zitrat > Malat > Oxalat > Succinat > Propionat > Tartrat > Laktat > Sulfat > Nitrat ist im wesentlichen dieselbe wie die bei verschiedenen anderen „Metalloxyd"-Solen in diesem Laboratorium gefundenen. Die Unterschiede: Bei „Zirkonoxyd" (6)- und „Thorium-

Tabelle VIII. p_H-Werte des Sols E_H (Endkonzentration der Kaliumsalzmischungen 0,01 n).

Zitrat	4,69	Propionat	4,36
Malat	4,61	Tartrat	4,01
Oxalat	4,55	Laktat	3,60
Succinat	4,51	Sulfat	3,45

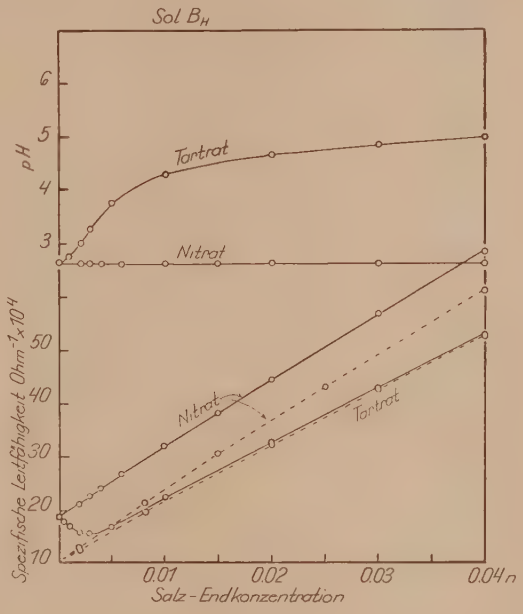


Fig. 2

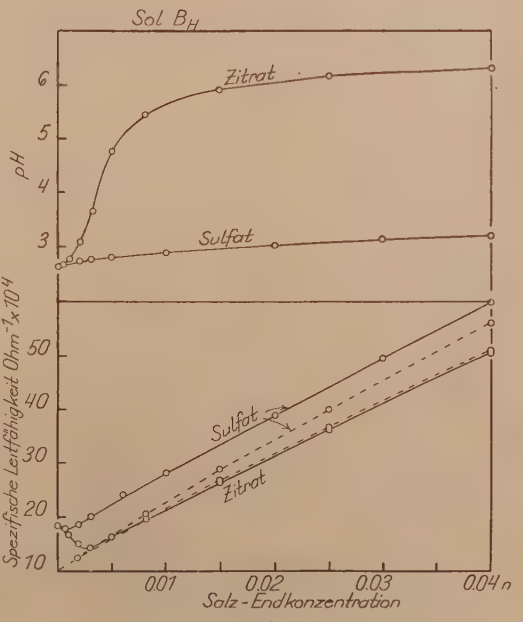


Fig. 3

oxyd" (5)-Solen rangierte das Oxalat vor dem Malat und das Tartrat vor dem Succinat; bei „Chromoxyd"-Solen (4) war das Oxalat wirksamer als das Zitrat und beim „Berylliumoxyd" (7) rangierte das Oxalat vor dem Malat. Diese Vergleiche zeigen, daß die Reihenfolge der Anionen in bezug auf ihre Fähigkeit hydroxo-Gruppen aus den Mizellen der wässerigen „Metalloxyd"-Sole freizumachen mit geringen Änderungen in jedem Falle ähnlich ist.

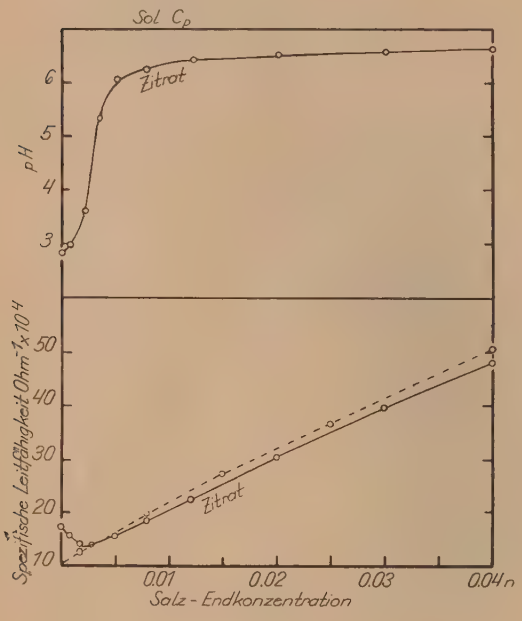


Fig. 4

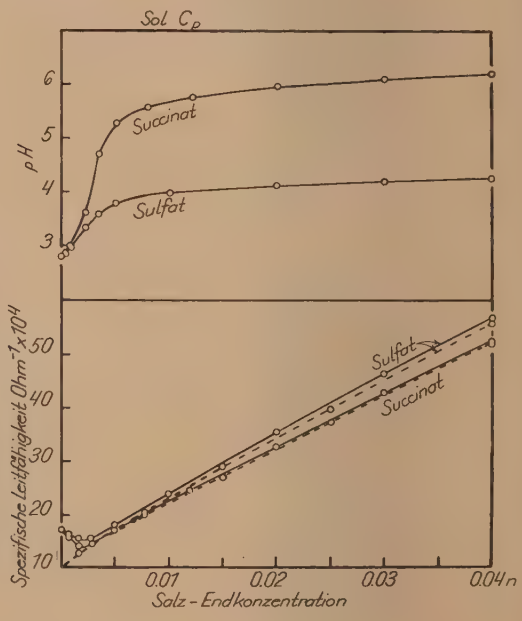


Fig. 5

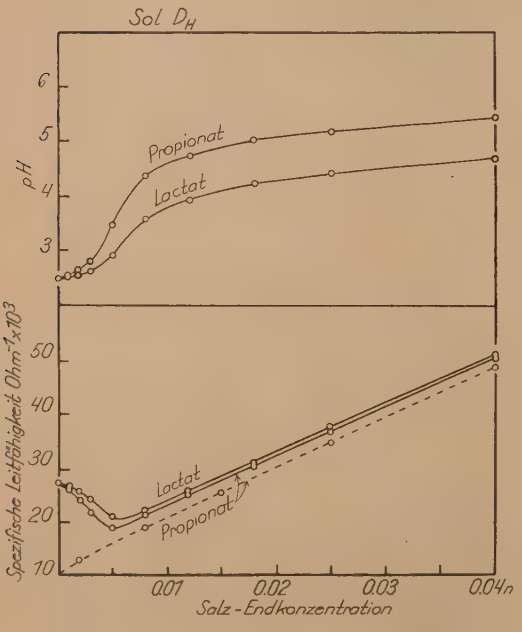


Fig. 6

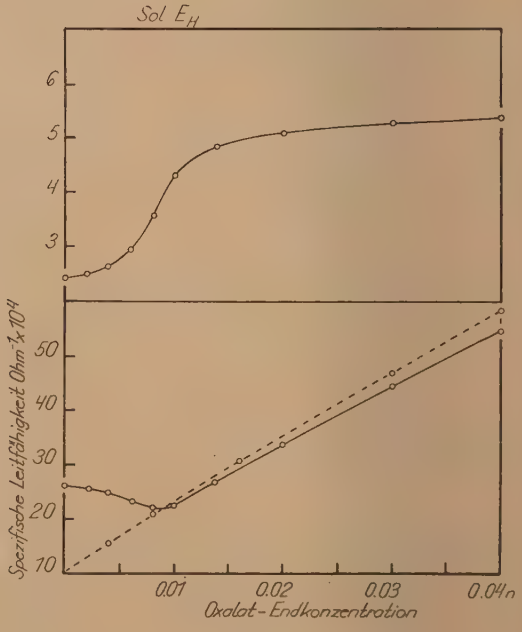


Fig. 7

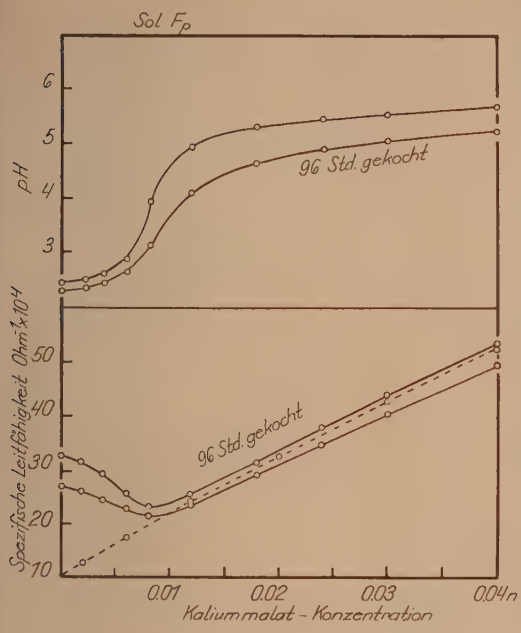


Fig. 8

Die spezifischen Leitfähigkeiten der Sole nahmen bei Salzzusatz bis zu einem Minimum ab, das sehr nahe bei den Wendepunkten der p_H-Kurven liegt. Bei weiterem Salzzusatz stiegen die Leitfähigkeiten in fast derselben Weise wie die der wässerigen Salzlösungen.

Bei einer Anzahl von Salztitrationen trat Ausflockung der dispersen Phase auf (Tab. IX). In

Tabelle IX. Konzentrationen der Salzlösungen, bei denen Flockung des Sols auftrat.

Sol	Anion	Bereich der Flockung, Normalität · 10^4
B_H	Nitrat	Keine Flockung
B_H	Tartrat	5 — 50
B_H	Sulfat	5 —
B_H	Zitrat	5 — 50
C_P	Zitrat	10 — 50
C_P	Sulfat	20 —
C_P	Oxalat	20 —
C_P	Succinat	20 —
D_H	Laktat	50 —
D_H	Propionat	80 —
F_P	Malat	60 — 120
F_P erhitzt	Malat	40 —
F_D	Malat	50 —*)
F_D erhitzt	Malat	40 —

*) Die Flockung war unvollständig und die überstehende Flüssigkeit enthielt negative Mizellen in einer Konzentration > 0,004 n.

bestimmten Fällen bewirkte weiterer Salzzusatz eine erneute Dispergierung des Gels. In jedem Fall, wo während der Salztitration Repeptisation des Koagulates auftrat, wurden negative, basische Titanmizellen gebildet. Jene Anionen, die eine Ladungsumkehrung verursachten (Tartrat, Zitrat und Malat) gehörten zu jenen, die eine besondere p_H-erhöhende Wirkung hatten. Durch Vergleich von Tab. IX und Fig. 2—7 findet man, daß in den Fällen von Repeptisation die Flockung bei Salzkonzentrationen auftrat, die in demselben Gebiet lagen wie die Salzkonzentrationen, die das Minimum an spezifischer Leitfähigkeit bewirkten.

Solche Phänomene sind leicht zu erklären auf Grund der Mehrkerntheorie, die von uns vorgeschlagen wurde. Die Abnahmen der Wasserstoffionenkonzentration bei Zusatz von Salzen werden darauf zurückgeführt, daß die OH-Gruppen (21) in den Mizellen durch die Anionen der Salze ersetzt werden. Diese Reaktion würde keine Ladungsänderung der Mizellen und damit auch nicht notwendigerweise eine Flockung bewirken. Da die Lösungen sauer sind, würde ein Ersatz der OH-Gruppen die spezifische Leitfähigkeit herabsetzen, da sie sich mit den H-Ionen in der Lösung vereinigen. Auch ein Ersatz von aquo-Gruppen durch die Anionen ist zu erwarten. Darauf weist die Ausflockung der Mizellen und die Bildung negativ geladener Teilchen durch einige der zugesetzten Salze hin. Augenscheinlich erniedrigt der Ersatz von aquo-Gruppen durch Anionen die positive Ladung der Mizellen. Wenn das Verhältnis von Ladung zu Masse bis auf einen bestimmten Wert abgesunken ist, findet Flockung statt. Bei den Anionen, die bei weiterem Zusatz den Niederschlag wieder peptisierten, ist nach der oben erwähnten Theorie der Ersatz der aquo-Gruppen durch die Anionen so groß, daß negativ geladene Titanoxyd-Mizellen gebildet wurden. Elektrophoretische Messungen bestätigen das.

Da der Prozeß der oxo-Komplex-Bildung ein Mizell ärmer an OH-Gruppen (21) macht, wird ein Sol, das Mizellen mit vielen oxo-Gruppierungen enthält, weniger empfindlich in bezug auf p_H-Zunahme bei Neutralsalzzusatz sein als ein Sol, das Mizellen mit weniger oxo-Gruppierungen enthält. Sol F_P und F_D wurden mit Kaliummalatlösungen vor und nach 96stündigem Kochen in einer Pyrex-Glas-Rückflußapparatur behandelt. Die Fig. 8 und 9 zeigen, daß die gekochten Sole am wenigsten empfindlich waren. Die Abnahme der Empfindlichkeit nach dem Kochen war nicht so groß wie die früher bei „Zirkonoxyd"-Solen (6) beobachteten, während diese wiederum weit geringer war, als die von „Tho-

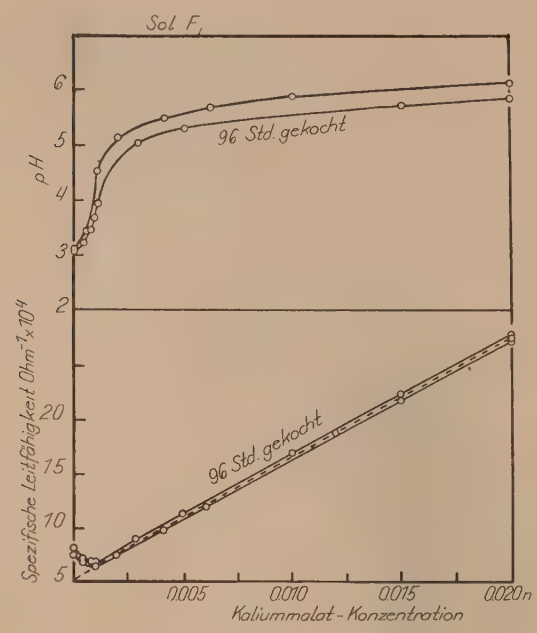


Fig. 9

riumoxyd"-Solen (5). Auch hier wieder begegnet man der Reihenfolge in bezug auf den festgestellten Grad der oxo-Komplex-Bildung in frisch dialysierten Solen: Ti > Zr > Th.

Bildung von negativen komplexen Mizellen.

Angesichts der Tatsache, daß bei einigen der Salztitrationen negativ geladene Mizellen gebildet wurden und daß über negativ geladene „Titanoxyd"-Sole in der Literatur berichtet worden ist (22—24), wurden Versuche gemacht, Sole mit negativ geladenen Mizellen herzustellen, sowohl durch Ladungsumkehrung an positiven Mizellen als auch durch direkte Peptisation von Titanoxydhydrat.

Je 10 ccm des Sols E_H wurden auf 30 ccm mit destilliertem Wasser verdünnt. Hierzu wurden 5 bis 10 ccm 0,1 m Kaliumsalzlösungen gegeben. Die Mischungen wurden zwei Tage lang häufig umgerührt. Folgende Ionen kehrten die Ladung der Mizellen um:

Zitrat	Tartrat
Laktat	Hydroxyd
Malat	

Keine Ladungsumkehrung bewirkten folgende Anionen:

Chlorid	Salizylat
Gallat	Sulfat
Nitrat	Thiozyanat
Phthalat	Thiosulfat

Um die Wirksamkeit verschiedener Säuren als Peptisierungsmittel zu bestimmen, wurden jeweils etwa 0,02 Grammäquivalente frisch bereiteten Titanoxydhydrats in 50 ccm destilliertem Wasser suspendiert und je 0,01 Grammäquivalent der Säure zugesetzt. Die Mischungen wurden zwei Tage lang des öfteren geschüttelt. Die in Tab. X angegebene Reihenfolge der Säuren entspricht sowohl der abnehmenden Fähigkeit, negativ geladene, als auch zugleich der zunehmenden Fähigkeit, positiv geladene Mizellen zu bilden.

Tabelle X. Dissoziationskonstanten der Säuren und Ladungssinn der Mizellen bei Peptisation.

Säure	K_1	K_2	Ladung d. Mizellen
Oxalsäure	$3{,}8 \cdot 10^{-2}$	$4{,}9 \cdot 10^{-5}$	negativ
Weinsäure	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	$6{,}9 \cdot 10^{-5}$	negativ
Milchsäure	$1{,}38 \cdot 10^{-4}$		negativ
Zitronensäure. . .	$8 \cdot 10^{-4}$		negativ
Äpfelsäure	$4{,}4 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-6}$	negativ
Gallussäure . . .			negativ
Schwefelsäure . .			negativ
Bernsteinsäure . .	$6{,}6 \cdot 10^{-5}$	$2{,}8 \cdot 10^{-6}$	0
Ameisensäure . .	$2{,}14 \cdot 10^{-4}$		positiv
Essigsäure	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$		positiv
Propionsäure . . .	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$		positiv
Chlorwasserstoffsäure			positiv
Salpetersäure . . .			positiv

Oxal-, Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure peptisieren das Oxydhydrat vollständig zu opaleszierenden Solen, Bernsteinsäure war ohne Wirkung, während die anderen unter den angewandten Versuchsbedingungen nicht alles Oxydhydrat peptisierten.

Auf Grund dieser qualitativen Versuche liegt die Annahme nahe, daß die Fähigkeit einer Säure, das Oxydhydrat zu dispergieren, eine Funktion zweier Faktoren darstellt:

a) der Stärke der Säure und

b) der Fähigkeit des Anions, aquo-Gruppen zu ersetzen.

Die Sprengung der ol-Brücken in frisch bereitetem Oxydhydrat wird von den Säuren, deren Lösungen eine höhere Wasserstoffionenkonzentration haben, leichter vollbracht werden. Wenn dieser Vorgang bis zu kolloiden Dimensionen fortgeschritten ist, wird die Fähigkeit der Anionen, aquo-Gruppen zu ersetzen, das Ausmaß der Peptisation bestimmen. Jene Anionen, die leicht aquo-

Gruppen ersetzen, bilden negativ geladene Mizellen, jene mit mittlerer Fähigkeit zu koordinativer Bindung ersetzen genügend viele aquo-Gruppen, um die Mizellen zu neutralisieren, während bei denen mit schwacher koordinativer Bindungsfähigkeit positive Mizellen entstehen.

Es sei darauf hingewiesen, daß die Anionen, die negative Mizellen bilden, auch fähig sind, Chelat-Verbindungen (chelate compounds) zu bilden. Solche Verbindungen werden in der Chemie der molekularen Komplexe angetroffen und sind verhältnismäßig stabil.

Zusammenfassung und Schluß.

Zusatz von Kaliumsalzen zu Titanoxydhydratsolen bewirkt eine p_H-Zunahme, deren Ausmaß von der Natur und Konzentration des Anions des zugesetzten Salzes abhängt. Die Reihenfolge der Wirksamkeiten der Anionen, das p_H der Sole zu erhöhen, ist: Zitrat > Malat > Oxalat > Succinat > Propionat > Tartrat > Laktat > Sulfat > Nitrat. Diese p_H-Zunahme wird dem Ersatz von OH-Gruppen (21) der Mizellen durch die zugesetzten Anionen zugeschrieben. Diese Reihenfolge ist im wesentlichen dieselbe, wie sie im Falle anderer „Oxyd"-Hydrosole, die in unserem Laboratorium studiert wurden, gefunden wurde. Am wirksamsten ist ein Ion, das eine starke Fähigkeit zu koordinativer Bindung mit Metallionen in molekularem Zustand zeigt, während ein Anion mit schwacher koordinativer Bindungsfähigkeit am unwirksamsten ist.

Beim Altern der Sole bei Zimmertemperatur tritt eine äußerst geringe Zunahme der Wasserstoffionenkonzentration auf. Kochen der Sole beschleunigt diesen Effekt, ohne daß beim Abkühlen eine Umkehrung der Reaktion auftritt, selbst nach 192stündigem Kochen nicht. Da eine irreversible Aziditätszunahme beim Erhitzen zum großen Teil der oxo-Komplex-Bildung zugeschrieben werden kann, weist die hier beobachtete geringe Zunahme darauf hin, daß frisch bereitete Titanoxydhydrat-Sole schon starke oxo-Komplex-Bildung zeigen. Im Vergleich mit anderen in unserem Laboratorium ausgeführten Arbeiten über „Zirkonoxyd"- und „Thoriumoxyd"-Hydrosole ist es augenscheinlich, daß die saure Natur der Sole und die Neigung der Mizellen zur oxo-Komplex-Bildung mit abnehmender Ordnungszahl in der vierten Hauptgruppe des periodischen Systems ansteigt.

Leitfähigkeitsmessungen über die Wirkung zugesetzter Salze zeigten eine Abnahme der spezifischen Leitfähigkeit bei niedrigen Konzentrationen, worauf bei höheren Salzkonzentrationen eine Zunahme folgte. Diese Leitfähigkeitsabnahme beruht auf der Vereinigung von OH-Gruppen (durch die zugefügten Anionen aus den Mizellen in Freiheit gesetzt) mit Wasserstoffionen aus der Lösung.

Die Wirkung der zugesetzten Salze auf gekochte Sole zeigte, daß die Mizellen in bezug auf den Austausch von OH-Ionen weniger reaktionsfähig und auch weniger stabil sind. Der Vorgang der oxo-Komplex-Bildung erklärt das letztere, insofern als für jede gebildete oxo-Gruppierung die positive Ladung des Mizells um eins vermindert wird, wodurch das Verhältnis Ladung: Masse in dem Mizell erniedrigt wird.

Die Kaliumsalze der Zitronen-, Milch-, Äpfel- und Weinsäure sowie Kalium- und Ammoniumhydroxyd zeigten die Fähigkeit, positiv geladene Mizellen in anionische Mizellen umzuladen. Dies wird dadurch erklärt, daß diese Anionen genügend viel aquo-Gruppen in den Mizellen ersetzen, um negativ geladene Mizellen zu bilden. Diese Mizellen entsprechen den komplexen Titanaten in molekularer Lösung, und die genannten Anionen sind diejenigen, die leicht molekulare Titanate (25) bilden.

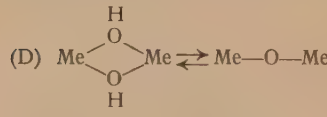
Oxal-, Wein-, Milch-, Äpfel-, Gallus- und Schwefelsäure peptisieren Titanoxydhydrat zu anionischen Mizellen, während Salpeter-, Chlorwasserstoff-, Propion-, Essig- und Ameisensäure positiv geladene Mizellen ergeben. Bernsteinsäure war als Peptisierungsmittel unwirksam. Deshalb muß gefolgert werden, daß die Fähigkeit der Säuren, das Oxydhydrat zu dispergieren, eine ziemlich komplexe Funktion der Stärke der Säure und der Fähigkeit des Anions, aquo-Gruppen zu ersetzen, ist.

Es ist gezeigt worden, daß die Reaktionen in Titanoxydhydrat-Solen auf Grund der Chemie der molekularen Komplexe erklärt werden können.

Literatur.

2. Thomas und Whitehead, J. physical Chem. **35**, 27 (1931).
3. Thomas und Tai, J. Amer. chem. Soc. **54**, 841 (1932).
4. Thomas und v. Wicklen, J. Amer. chem. Soc. **56**, 794 (1934).
5. Thomas und Kremer, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1821 (1935); ibid. **57**, 2538 (1935).
6. Thomas und Owens, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1825 (1935); ibid. **57**, 2131 (1935).
7. Thomas und Miller, J. Amer. chem. Soc. **58**, 2526 (1936).
8. Pfeiffer, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 4036 (1907); Z. anorg. Chem. **56**, 261 (1908).
9. Die zuerst von Stiasny (10) vorgeschlagene Annahme der oxo-Komplexbildung wird von den Verff. in der Gleichung (C) benutzt, obgleich

auch die von Küntzel, Riess und Königsfeld (11) vorgeschlagene Möglichkeit der oxo-Komplexbildung angenommen werden kann, nämlich



(D) $Me(OH)_2Me \rightleftarrows Me{-}O{-}Me + H_2O$.

Dieser letztere Mechanismus weist nicht auf eine Zunahme der Wasserstoffionen direkt als Teil der oxo-Komplexbildung hin, obwohl eine solche Zunahme natürlich zu erwarten ist infolge der Beseitigung des ol-Komplexes [Gleichung (B)] und der gleichzeitigen weiteren Hydrolyse [Gleichung (A)].

10. Stiasny und Balanyi, Collegium **682**, 86 (1927).
11. Küntzel, Riess und Königsfeld, Collegium **782**, 270 (1935).
12. Stiasny, Gerbereichemie (Dresden u. Leipzig 1931).
13. Das Titanchlorid war nach der Reinigung durch mehrfache Redestillation in Pyrexglas-Apparaturen frei von Eisen und zeigte bei der Analyse: Ti = 25,25 Proz. (theor.: 25,25 Proz.), Cl = 74,68 Proz. (theor.: 74,75 Proz.).
14. „No-Solvit", „Non-Sol" und „Pyrex" sind alles Handelsarten widerstandsfähigen Glases, d. h. sie widerstehen der lösenden Wirkung wässeriger Lösungen.
15. Thornton, Titan. The Chemical Catalogue Company, Inc. (New York 1927), 88.
16. Ellis und Kiehl, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2139 (1935).
17. Freundlich, Z. physik. Chem. **44**, 129 (1903).
18. Es wurde für die Leitfähigkeitsmessungen eine Washburn(19)-Zelle mit blanken Platinelektroden von 1,5 cm Durchmesser und 6 cm Abstand benutzt. Die Konstante der Zelle betrug bei 0,02 m Kaliumchloridlösung 2,537 ± 1 Proz. Die Wheatstone'sche Brücke enthielt einen kreisförmigen Gleitdraht und einen veränderlichen Luftkondensator parallel zum Rheostaten, um die Kapazität der Zelle auszugleichen.
19. Washburn, J. Amer. chem. Soc. **38**, 2431 (1916).
20. Die punktierten Linien beziehen sich auf reine wässerige Salzlösungen, d. h. ohne Kolloide.
21. „OH-Gruppen" bezieht sich auf Hydroxo- und/oder ol-Gruppen.
22. Dumanski und Kniga, Kolloid-Z. **44**, 273 (1928).
23. Parravano und Caglioti, Gazz. chim. ital. **64**, 450 (1934).
24. Kargin, Acta physicochim. **1**, 64 (1934).
25. Zur Frage der komplexen Titanate sei folgende Literatur genannt: Fenton, J. chem. Soc., London **93**, 1064 (1908); Berg, Z. anorg. Chem. **15**, 328 (1897); Rosenheim und Schütte, Z. anorg. Chem. **26**, 239 (1901); Hauser und Lewite, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 2480 (1912); Cateret, Bull. Soc. chim. (5) **2**, 159 (1935); von der Pfordten, Annalen **237**, 201 (1887).

Aus der Tschechischen Technischen Hochschule in Brünn.

Künstlich hergestellte Oberflächenschichten auf Glas.

Von Antonín Vašiček. (Eingegangen am 23. November 1938)

Die Oberflächenschichten auf verschiedenen Stoffen (besonders auf den Metallen) werden in der letzten Zeit vielfach und sorgfältig studiert, da die Bedeutung dieser Oberflächenschichten in der Technik immer mehr und mehr in den Vordergrund tritt. Den Einfluß der Oberflächenschichten auf die elektromagnetische Theorie des Lichtes hat bereits P. Drude[1]) vor 50 Jahren behandelt und viele Messungen in dieser Richtung an Metallen durchgeführt. Diese Drude'schen Studien wurden damals in der technischen Praxis nicht genügend gewürdigt. Seit dieser Zeit hat besonders die physikalische Chemie große Fortschritte erzielt, so daß man gegenwärtig die Drude'schen Studien erfolgreich fortsetzen kann. Auch wurden die heutigen technischen Meßapparate erheblich verbessert, und man kann mit der Halbschattenanordnung die polarimetrischen Messungen genauer ausführen. In dieser Abhandlung teilt der Verfasser die Ergebnisse der Untersuchungen von künstlich hergestellten Oberflächenschichten auf Glas, die mittels der polarimetrischen Methode gewonnen wurden, mit.

Mittels der polarimetrischen Methode kann man den Brechungsindex eines nichtmetallischen Stoffes nach der Formel

$$n^{*2} = \sin^2\varphi\,[1 - \mathrm{tg}^2\varphi\,\mathrm{tg}^2(\alpha^* - 45^0)] \qquad (1)$$

berechnen. In dieser Formel bedeutet φ den Einfallswinkel, α^* den Analysatorwinkel (den Winkel der Schwingungsrichtung des Analysators mit der Einfallsebene); der Polarisationswinkel (der Winkel der Schwingungsrichtung des Polarisators mit der Einfallsebene) $\alpha = 45^0$.

Für die polarimetrische Messung der Reflexion bzw. für den Brechungsindex ist die Oberflächenschicht des Materials von maßgebender Bedeutung. Denn im Gegensatz zur Methode der kleinsten Ablenkung, bei welcher der Brechungsindex n des Materialinneren aus den spektrometrischen Messungen (aus dem Brechungswinkel ε und aus

[1]) P. Drude, Wied. Ann. Phys. **36**, 532 (1889); **39**, 481 (1890).

der kleinsten Ablenkung δ) nach der Formel

$$n = \frac{\sin\frac{\varepsilon+\delta}{2}}{\sin\frac{\varepsilon}{2}} \qquad (2)$$

bestimmt wird, ergibt sich bei der polarimetrischen Methode der Brechungsindex n^* der Oberflächenschichten selbst.

Die polarimetrischen Messungen wurden mit dem Präzisions-Polarisationsspektrometer der Fa. R. Fuess, Berlin-Steglitz, ausgeführt. Dieser Apparat wurde durch eine Halbschattenanordnung vervollständigt. Der Objektivdurchmesser des Kollimators und Fernrohres war 18 mm, die Objektivbrennweite 18 cm. Die in $^1/_4{}^0 = 15'$ geteilten Polarisator- und Analysatorkreise hatten einen Durchmesser von ca. 130 mm, wobei durch Nonien 30″ mittels einer Lupe ablesbar waren. Polarisator und Analysator hatten eine freie Öffnung von 14×14 mm. Der Durchmesser des Spektrometerkreises betrug ca. 165 mm mit einer 10′-Teilung (die Bezifferung von 1° zu 1°). Der Spektrometerkreis war durch eine Schutzkappe verdeckt. Die Nonien ermöglichten eine Ablesung auf 10″ genau. Vor den Analysator konnte man in den Weg der Lichtstrahlen eine Nakamura-Quarzdoppelplatte einschieben.

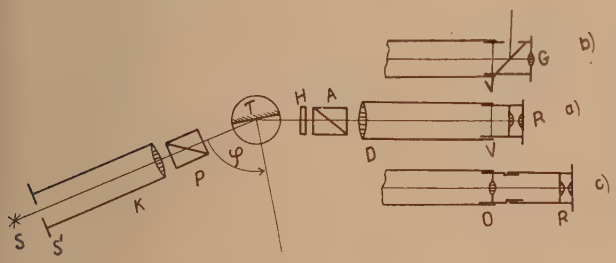


Fig. 1.
Schematische Anordnung des Polarisationsspektrometers der Firma R. Fuess, Berlin-Steglitz: S Lichtquelle; S′ Spalt; K Kollimator; P Polarisator; T Tischchen; H Doppelplatte; A Analysator; D Fernrohr: a) mit Ramsden'schem Okular R, b) mit Gauss-schem Okular G, c) mit Objektiv O und Ramsden'schem Okular für die Messungen im Halbschatten.

Die Hauptteile des Polarisationsspektrometers für das Studium des nichtmetallischen Stoffes (Fig. 1) sind: die Lichtquelle, der Kollimatorspalt, der Kollimator, der Polarisator, das Tischchen, die Nakamura-Quarzdoppelplatte, der Analysator, das Fernrohr a) mit Ramsden-schem Okular für die polarimetrischen Messungen im Dunkelfeld (ohne Halbschattenanordnung), b) mit Gauss'schem Okular für die Justierung des Tischchens und des Apparates, c) mit speziellem Objektiv in der Brennebene des Fernrohrobjektives (mit Ramsden'schem Okular für die polarimetrischen Messungen im Halbschatten).

Das physikalische Prinzip der polarimetrischen Messungen ist auf folgendem Gedanken aufgebaut: Mittels des Kollimators bekommt man parallele Strahlen des monochromatischen Natriumlichtes, welche durch den Polarisator polarisiert werden. In der Regel ist der Polarisator so eingestellt, daß seine Schwingungsebene mit der Einfallsebene, die durch die Achse des Kollimators und Fernrohres bestimmt wird, den Winkel $\alpha = 45^0$ bildet. Die parallelen, in bestimmter Richtung schwingenden Lichtstrahlen spiegeln sich auf der Oberfläche der Materialprobe (z. B. auf der spiegelnden Glasoberfläche). Infolge der Reflexion des polarisierten Lichtes dreht sich dessen Schwingungsebene um einen gewissen Winkel, der von den optischen Eigenschaften der spiegelnden Oberfläche (von dem Brechungsindex) abhängig ist. Man dreht nun den Analysator so lange, bis das Gesichtsfeld des Fernrohres dunkel ist. Die Schwingungsebene des Analysators steht dann senkrecht zur Schwingungsebene des reflektierten Lichtes. Die Oberflächenschicht ändert stark die gemessenen Werte des Analysatorwinkels. Diese Änderung des Analysatorwinkels ist ein empfindlicher Indikator des Zustandes der Oberflächenschicht und kann daher zur Untersuchung gewisser Eigenschaften von Oberflächenschichten benutzt werden.

Die polarimetrischen Messungen kann man auf zweierlei Art durchführen: 1. im Dunkelfeld des Fernrohres, 2. im Halbschatten. Der erste Fall stellt die ursprüngliche Anordnung aller Messungen im polarisierten Lichte dar. Diese Anordnung ist nicht so genau, wie die polarimetrischen Messungen im Halbschatten, die übrigens auch bequemer durchzuführen sind. Vor dem Analysator wird die Nakamura-Quarzdoppelplatte (von Fa. Steeg & Reuter, Bad Homburg) angebracht. Diese Nakamura-Quarzdoppelplatte hat die Eigenschaft, daß deren eine Hälfte die Schwingungsebene um einen gewissen Winkel (in unserem Falle für Natriumlicht 2° 25′) nach rechts, die andere Hälfte um denselben Winkel (2° 25′) nach links dreht. Bei den polarimetrischen Messungen im Halbschatten muß man das

spezielle Objektiv mit Ramsden'schem Okular auf die Trennungslinie der beiden Hälften der Quarzdoppelplatte einstellen. Mit dem Analysator dreht man so lange, bis die beiden Hälften der Doppelplatte gleich stark beleuchtet sind.

Als monochromatische Lichtquelle diente die kleine Natriumlampe ($\lambda = 5890$ und 5896 Å) der Fa. Philips, welche sich bei diesen Messungen gut bewährt hat. Der Gebrauch des Polarisationsspektrometers macht dessen Eichung, d. i. die Bestimmung der Orientierung des Polarisators und Analysators zur Einfallsebene, erforderlich, und zwar für den Fall $\alpha = 0$, in welchem die Schwingungsebene des Polarisators in der Einfallsebene liegt, und für den Fall $\alpha^* = 0$, wobei die Schwingungsebene des Analysators in der Einfallsebene liegt. Die Ergebnisse dieser Eichung, die wichtige Konstanten des Apparates sind, gibt die Tabelle I (P Ablesung des Polarisator-, A Ablesung des Analysatorkreises) an.

Tabelle I.

α	$P \pm 180^0$	α^*	$A \pm 180^0$
0°	91°02,5′	0°	1°08,0′
45°	136°02,5′	45°	46°08,0′
90°	181°02,5′	90°	91°08,0′
135°	226°02,5′	135°	136°08,0′
180°	271°02,5′	180°	181°08,0′

Bei der Bestimmung des Brechungsindexes mittels der polarimetrischen Methode messen wir den Einfallswinkel φ [siehe Formel (1)] und den Analysatorwinkel α^* (Polarisatorwinkel $\alpha = 45$). Die Genauigkeit der Bestimmung des Brechungsindex n^* (mittels der polarimetrischen Methode) beträgt ca. 0,1 Proz.

Die Ergebnisse der Messungen des Brechungsindex n^* mittels der polarimetrischen Methode und mittels der Methode der kleinsten Ablenkung n auf den Prismen aus den verschiedenen Glassorten sind aus der Tabelle II ersichtlich.

Die Werte des Brechungsindex mittels der polarimetrischen Methode n^* sind im allgemeinen kleiner als die Werte des Brechungsindex n, welche mittels der Methode der kleinsten Ablenkung gemessen wurden. Bei Flintglas treten diese Differenzen $\Delta n = n - n^*$ schon in der zweiten Dezimale, bei Crownglas in der dritten Dezimale auf. Diese Differenzen in den Brechungsindizes, welche darauf hinweisen, daß die Oberfläche des Prismas in optischer Hinsicht andere Eigenschaften wie das Innere besitzt, hängen mit der Anwesenheit der Oberflächenschichten zusammen. Dazu sei bemerkt, daß die Oberfläche nur mit weichem Hirschleder gereinigt wurde.

Die Ursache der Differenzen in den Brechungsindizes $\Delta n = n - n^*$ bei den Messungen mittels der polarimetrischen Methode und der Methode

Tabelle II.

Prisma Nr.	n^* mittels der polarimetrischen Methode	n mittels der Methode der kleinsten Ablenkung	$\Delta n = n - n^*$
1.	1,5640 ± 0,0011	1,5687 ± 0,0002	+ 0,0047 ± 0,0013
dasselbe Prisma frisch poliert	1,5648 ± 0,0008	1,5687 ± 0,0002	+ 0,0039 ± 0,0010
2.	1,5653 ± 0,0012	1,5696 ± 0,0001	+ 0,0043 ± 0,0013
3.	1,5616 ± 0,0011	1,5670 ± 0,0001	+ 0,0054 ± 0,0012
4.	1,5692 ± 0,0012	1,6187 ± 0,0002	+ 0,0495 ± 0,0014
dasselbe Prisma mit Äthyläther abgewaschen	1,5695 ± 0,00015	1,6187 ± 0,0002	+ 0,0492 ± 0,0017
5.	1,5753 ± 0,0008	1,6180 ± 0,0001	+ 0,0427 ± 0,0009
6.	1,5972 ± 0,0010	1,6471 ± 0,0001	+ 0,0499 ± 0,0011
7.	1,6407 ± 0,0004	1,6671 ± 0,0001	+ 0,0264 ± 0,0005
8.	1,5858 ± 0,0008	1,6189 ± 0,0001	+ 0,0331 ± 0,0009

der kleinsten Ablenkung liegt sicher in der Oberflächenschicht, wie man aus den Messungen sieht, die auf 65 Jahre alten Glasprismen durchgeführt wurden. Mit dem Alter ändert sich die Glasoberfläche; auf ihr bildet sich infolge der chemischen Einwirkung der Luft eine Oberflächenschicht, die den Analysatorwinkel und den Brechungsindex n^* erniedrigt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind aus der Tabelle III ersichtlich.

Die Differenz $\Delta n = n - n^*$ der Brechungsindizes wurde nach frischem Polieren der Glasoberfläche stark erniedrigt, da hierdurch die alte Oberflächenschicht beseitigt wurde. In einer kurzen Zeit — schon im Laufe eines Tages — entsteht eine neue Oberflächenschicht. Die am zweiten Tag nach dem Polieren gemessenen Werte des Brechungsindex blieben noch drei Monate später unverändert (Tabelle IV). Da die verwendeten Prismen auswärts poliert wurden, war es dem Verfasser nicht möglich, Messungen unmittelbar danach durchzuführen.

Diese Meßergebnisse stimmen gut überein mit ähnlichen Untersuchungen von R. Sissingh und J. Th. Groosmuller[2]), welche auf einem 20 Jahre alten Flintglasprisma vor und nach frischem Polieren durchgeführt wurden.

Aus diesen polarimetrischen Untersuchungen der Oberflächenschichten kann man nicht entscheiden, ob es sich um die chemischen Oberflächenschichten oder um die adsorbierten Luftschichten auf der Glasoberfläche handelt. In den meisten Fällen kommen in Erwägung wohl nur die chemischen Veränderungen der Oberflächenschichten; an die adsorbierten Luftschichten kann man nur im Falle der frisch polierten Glasoberfläche denken.

Der Schwerpunkt dieser polarimetrischen Messungen liegt in den Untersuchungen von künstlich hergestellten Oberflächenschichten je zweier Crown- und Flintglasprismen, wobei die Prismen jedes Paares den gleichen Brechungsindex (Crownglasprisma $n = 1{,}5689$, Flintglasprisma $n = 1{,}7393$) haben.

In erster Reihe wurden die Messungen des Analysatorwinkels α^* im Anfangszustande durchgeführt. Bei dem Einfallswinkel $\varphi = 35^0$ wurde

Tabelle III.

	Glasprisma	1.	Glasprisma	2.
n mittels der Methode der kleinsten Ablenkung	$1{,}6187 \pm 0{,}0002$	$\Delta n = n - n^*$	$1{,}6180 \pm 0{,}0002$	$\Delta n = n - n^*$
n^* mittels der polarimetrischen Methode vor dem Polieren	$1{,}5695 \pm 0{,}0015$	$+0{,}0492 \pm 0{,}0017$	$1{,}5753 \pm 0{,}0008$	$+0{,}0427 \pm 0{,}0010$
n^* mittels der polarimetrischen Methode nach dem Polieren	$1{,}6085 \pm 0{,}0012$	$+0{,}0102 \pm 0{,}0014$	$1{,}6110 \pm 0{,}0012$	$+0{,}0070 \pm 0{,}0014$

Tabelle IV.

Flintglasprisma	n^* mittels d. polarimetrischen Methode	Mittelwert	n mittels der Methode d. kleinst. Ablenkung	$\Delta n = n - n^*$
Vor dem Polieren: 1. 6. 1938	$1{,}5692 \pm 0{,}0012$	—	$1{,}6187 \pm 0{,}0002$	$+0{,}0495 \pm 0{,}0014$
9. 6. 1938 Polieren	—	—		—
Nach dem Polieren: 11. 6. 1938	$1{,}6085 \pm 0{,}0012$	$1{,}6082 \pm 0{,}0007$		$+0{,}0102 \pm 0{,}0014$
14. 6. 1938	$1{,}6072 \pm 0{,}0014$			$+0{,}0115 \pm 0{,}0016$
25. 8. 1938	$1{,}6082 \pm 0{,}0012$			$+0{,}0105 \pm 0{,}0014$
1. 9. 1938	$1{,}6085 \pm 0{,}0014$			$+0{,}0102 \pm 0{,}0014$
21. 9. 1938	$1{,}6086 \pm 0{,}0012$			$+0{,}0101 \pm 0{,}0014$
Benachbarte unpolierte Fläche	$1{,}5683 \pm 0{,}0015$			$+0{,}0504 \pm 0{,}0017$

[2]) R. Sissingh und J. Th. Groosmuller, Physik. Z. **27**, 518 (1926).

der Analysatorwinkel α^* gemessen[3]). Dann wurden mit den erwähnten Prismen folgende Versuche durchgeführt: Ein Crownglasprisma und ein Flintglasprisma wurden vier Stunden bei Zimmertemperatur (20° C) der Einwirkung von 1,0-norm. NaOH-Lösung, ähnlich ein anderes Crown- und Flintglasprisma vier Stunden der Einwirkung von 1,0-norm. H_2SO_4-Lösung ausgesetzt. Die Meßergebnisse dieser Versuche sind aus den Tabellen V und VI sowie aus der graphischen Darstellung (Fig. 2) ersichtlich. Teil I der graphischen Darstellung (Fig. 2) bezieht sich auf die Tabelle V, Teil II auf die Tabelle VI.

Aus der Tabelle VI und aus dem II. Teile der graphischen Darstellung ist kein Einfluß der chemischen Einwirkung 1,0-norm. NaOH-Lösung

Tabelle V. Chemische Einwirkung der NaOH- und H_2SO_4-Lösungen (I. Meßreihe). Einfallswinkel $\varphi = 35°$.

	Fläche Nr.		Anfangsablesung	Nach 4 Std. in H_2SO_4-Lösung	Nach 5 Std. in NaOH-Lösung	Nach weit. 28 Std. in NaOH-Lösg	Nach weit. 24 Std. in NaOH-Lösg	n mittels der polarimetr. Methode
Crownglasprisma Nr. I	1.	α^*	119° 35,0′	117° 59,5′	117° 30,5′	119° 0,45′	119° 25,5′	
		n^*	1,5651	1,4328	1,3976	1,5200	1,5508	
		$\Delta n = n - n^*$	+ 0,0038	+ 0,1361	+ 0,1713	+ 0,0489	+ 0,0181	
	2.	α^*	119° 23,0′	119° 12,0′	117° 27,0′	119° 29,5′	119° 33,5′	1,5689
		n^*	1,5471	1,5308	1,3935	1,5569	1,5630	± 0,0002
		$\Delta n = n - n^*$	+ 0,0218	+ 0,0381	+ 0,1754	+ 0,0120	+ 0,059	
	3.	α^*	119° 20,0′	119° 00,0′	117° 36,0′	119° 28,5′	119° 30,5′	
		n^*	1,5426	1,5135	1,4041	1,5554	1,5584	
		$\Delta n = n - n^*$	+ 0,0263	+ 0,0554	+ 0,1648	+ 0,0135	+ 0,0105	
Flintglasprisma Nr. I	1.	α^*	121° 09,0′	119° 36,0′	119° 20,0′	120° 36,0′	120° 59,5′	
		n^*	1,7270	1,5669	1,5426	1,6661	1,7090	
		$\Delta n = n - n^*$	+ 0,0123	+ 0,1724	+ 0,1967	+ 0,0732	+ 0,0303	
	2.	α^*	121° 10,0′	119° 36,5′	119° 31,0′	120° 19,0′	120° 53,5′	1,7393
		n^*	1,7290	1,5676	1,5592	1,6365	1,6978	± 0,0001
		$\Delta n = n - n^*$	+ 0,0103	+ 0,1717	+ 0,1801	+ 0,1028	+ 0,0415	
		Interferenzfarbe		Dunkelpurp.	Dunkelpurp.	Rot	Braunrot	
		Dicke der Schicht d mm		$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	$0{,}98 \cdot 10^{-4}$	

Tabelle VI. Chemische Einwirkung der NaOH- und H_2SO_4-Lösungen (II. Meßreihe). Einfallswinkel $\varphi = 35°$.

	Fläche Nr.		Anfangsablesung	Nach 4 Stunden in NaOH-Lösg	Nach 5 Stunden in H_2SO_4-Lösg	n mittels der polarimetr. Meth.
Crownglasprisma Nr. II	1.	α^*	119° 34,0′	119° 32,0′	117° 58,5′	
		n^*	1,5638	1,5607	1,4316	
		$\Delta n = n - n^*$	+ 0,0051	+ 0,0082	+ 0,1373	
	2.	α^*	119° 30,0′	119° 30,0′	119° 11,0′	1,5689
		n^*	1,5576	1,5576	1,5294	± 0,0002
		$\Delta n = n - n^*$	+ 0,0113	+ 0,0113	+ 0,0395	
	3.	α^*	119° 32,0′	119° 30,0′	119° 10,0′	
		n^*	1,5607	1,5576	1,5279	
		$\Delta n = n - n^*$	+ 0,0082	+ 0,0113	+ 0,0410	
Flintglasprisma Nr. II	1.	α^*	121° 09,5′	121° 09,0′	117° 15,0′	
		n^*	1,7280	1,7270	1,3796	
		$\Delta n = n - n^*$	+ 0,0113	+ 0,0123	+ 0,3597	
	2.	α^*	121° 10,0′	121° 10,5′	117° 18,0′	1,7393
		n^*	1,7290	1,7299	1,3830	± 0,0001
		$\Delta n = n - n^*$	+ 0,0103	+ 0,0094	+ 0,3563	
		Interferenzfarbe		—	Violett bis Blau	
		Dicke der Schicht d mm		—	ca. $2{,}4 \cdot 10^{-4}$	

[3]) Die Flächen Nr. 1 wurden vor der Messung frisch poliert.

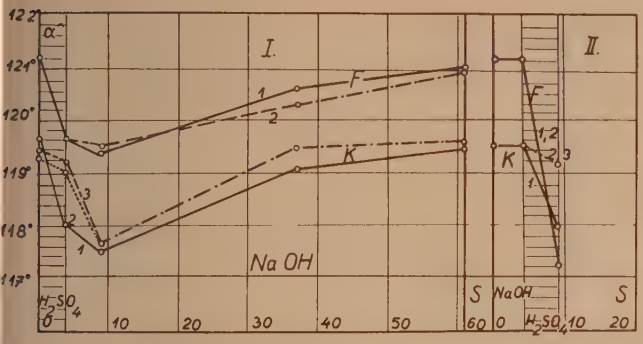


Fig. 2. Graphische Darstellung der Tabellen V (Teil I) und VI (Teil II). Auf der Abszisse ist die Zeit der chemischen Einwirkung in Stunden angegeben.

auf die gemessenen Werte des Analysatorwinkels α^* und auch des Brechungsindex n^* ersichtlich. Man sieht aber den starken Einfluß (Tabelle V und I. Teil der graphischen Darstellung) der 1,0-norm. H_2SO_4-Lösung auf den Analysatorwinkel α^* und auch auf den Brechungsindex n^* — der gemessene Analysatorwinkel α^* und der Brechungsindex n^* wurde stark erniedrigt.

Aus diesen Untersuchungen an künstlich hergestellten Oberflächenschichten auf Glas kann man folgenden Schluß ziehen: Unter der Einwirkung der 1,0-norm. H_2SO_4-Lösung bildet sich auf der Glasoberfläche eine dünne Oberflächenschicht als chemische Verbindung der Säure mit den Bestandteilen des Glases. In der Bildung dieser Oberflächenschicht liegt der Grund, warum die Säure das Glas nicht korrodiert. Die Oberflächenschicht schützt das Glas wie eine Hülle gegen weitere Einwirkung der Säure und macht das Glas widerstandsfähig gegen die Säure. Demgegenüber bildet NaOH-Lösung keine solche Oberflächenschicht, welche das Glas schützt; daher korrodieren die Alkalilösungen (z. B. NaOH) das Glas. Es besteht ersichtlich eine gewisse Analogie mit den Oberflächenschichten auf Metallen, z. B. Aluminium.

Die Versuche mit den erwähnten Glasprismen wurden in folgender Richtung vervollständigt. Die Glasprismen, welche der chemischen Einwirkung der 1,0-norm. NaOH-Lösung ausgesetzt waren, wurden dann 5 Stunden der chemischen Einwirkung der 1,0-norm. H_2SO_4-Lösung ausgesetzt. Die Meßergebnisse (siehe Tabelle VI und II. Teil der graphischen Darstellung) zeigen, daß sich die erwartete Oberflächenschicht auf den Glasprismen bildet — man erkennt sogar die größere Erniedrigung des Analysatorwinkels α^* und des Brechungsindex n^*. (Die Oberfläche wurde unter der Einwirkung der NaOH-Lösung offenbar aktiviert.)

Umgekehrt wurden die Glasprismen, welche zuerst 4 Stunden der Einwirkung der 1,0-norm. H_2SO_4-Lösung ausgesetzt waren, 5 Stunden der Einwirkung der NaOH-Lösung ausgesetzt. Die Erwartung, daß die Oberflächenschicht in dieser Zeit aufgelöst würde, traf nicht zu. Weitere Versuche in dieser Richtung haben gezeigt, daß die fünfstündige Zeit für die Lösung der Oberflächenschicht zu kurz ist. Erwähnenswert ist die Tatsache, daß die Oberflächenschicht in den ersten Stunden Änderungen erleidet (der Analysatorwinkel α^* und der Brechungsindex n^* wird weiter erniedrigt). Erst nach weiterer 28stündiger Einwirkung der NaOH-Lösung löst sich die Oberflächenschicht auf, der Analysatorwinkel α^* und der Brechungsindex n^* steigen. Bei dem Crownglasprisma bekommt man jene Werte, welche dem Anfangszustand entsprechen (siehe Tabelle V und I. Teil der graphischen Darstellung). Nach weiterer 24stündigen Einwirkung der NaOH-Lösung löst sich die Oberflächenschicht auf dem Flintglasprisma weiter auf, doch kehren nicht einmal nach dieser Zeit die ursprünglichen Werte wieder.

Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. J. Baborovský habe ich den Einfluß 1,0-norm. NaOH-Lösung und 1,0-norm. H_2SO_4-Lösung auf ein Quarzprisma, dessen brechende Kante senkrecht zur kristallographischen Achse steht, geprüft. Die betreffenden Meßergebnisse sind aus der Tabelle VII ersichtlich.

Tabelle VII. Chemische Einwirkung der NaOH- und H_2SO_4-Lösungen auf Quarz $\perp$.

α^*	Fläche 1	Fläche 2
Anfangsablesung	119° 16,5′	119° 20,5′
Nach 4 Stunden in H_2SO_4-Lösung	119° 18,0′	119° 19,5′
Nach 4 Stunden in NaOH-Lösung	119° 17,0′	119° 20,5′

Die gemessenen Werte des Analysatorwinkels α^* unter der Einwirkung der erwähnten Chemikalien änderten sich nicht, kleine Änderungen liegen in den Grenzen der Beobachtungsfehler. Es kann nicht behauptet werden, daß diese Lösungen keinen Einfluß auf das Quarzprisma ausüben; diese Einwirkung kommt jedoch praktisch nicht in Frage.

Ein weiterer Beweis für die Anwesenheit einer besonderen Oberflächenschicht auf dem Flintglas sind Interferenzerscheinungen des Lichtes, welche in der Schicht entstehen. Aus der Interferenzfarbe kann man im Falle des senkrechten Einfalles von Tageslicht die Dicke der Oberflächenschicht bestimmen. Die Interferenzfarbe im Falle des senkrechten Einfalles des Tageslichtes und die dazugehörige Luftschicht d in mm ist aus folgender Tabelle ersichtlich (siehe Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik, III. Optik, S. 744 [Braunschweig 1909], 10. Auflage):

d in mm	Interferenzfarbe
	I. Ordnung
0,000114	Bläulichweiß
0,000148	Gelbweiß
0,000168	Braunrot
	II. Ordnung
0,000245	Rot
0,000257	Purpur
0,000276	Dunkelpurpur (Violett)
0,000360	Blau
0,000432	Gelb

Für die Oberflächenschichten auf Glas muß in Betracht gezogen werden, daß die Dicke der Luftschicht durch den Brechungsindex der Oberflächenschicht dividiert werden muß; die Wellenlänge λ' im Medium vom Brechungsindex n ist

$$\lambda' = \frac{\lambda}{n}.$$

Die Interferenzfarben, welche auf dem Flintglas bestimmt wurden, und die betreffenden Dicken der Oberflächenschicht sind aus den letzten Reihen der Tabellen V und VI ersichtlich. Fig. 3 gibt die Abhängigkeit der Dicke der Oberflächenschicht von der Differenz Δn in graphischer Darstellung an. Große Fehler, welche aus der graphischen Darstellung zu ersehen sind, hängen mit der ungenauen Bestimmung der Interferenzfarbe zusammen, denn die Skala der Interferenzfarben ist zu grob. Trotzdem zeigt diese graphische Darstellung, daß die Erniedrigung des Brechungsindex um so größer ist, je größer die Dicke der Oberflächenschicht ist. Diese Interferenzerscheinungen wurden nur auf dem Flintglas beobachtet; auf dem Crownglas ist die Dicke der Oberflächenschicht kleiner, darum können keine Interferenzerscheinungen beobachtet werden. Die oben angeführten Meßergebnisse bestätigen, daß die Oberfläche des Crownglases sich weniger ändert als die des Flintglases (mit großem Gehalt an PbO).

Die Interferenzerscheinungen auf den künstlich hergestellten Oberflächenschichten des Flint-

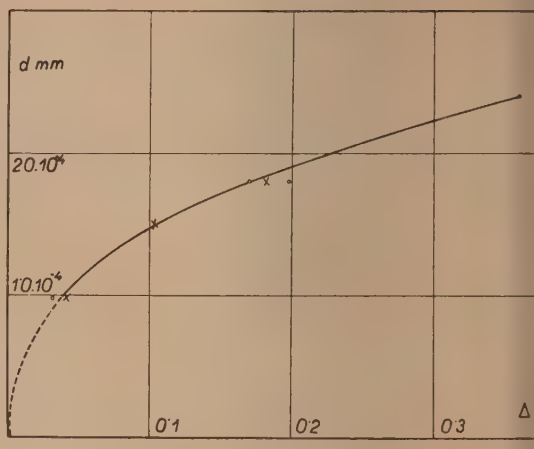


Fig. 3. Abhängigkeit der Dicke der Oberflächenschicht von Δn.

glases sind sehr wichtig für die Verifizierung der Genauigkeit der Alkemade-Drude'schen Theorie[4]); diese Theorie haben R. Sissingh und J. Th. Groosmuller[5]) vervollständigt. Die Dicke der künstlich hergestellten Oberflächenschichten auf dem Flintglas beträgt ca. $2 \cdot 10^{-4}$ mm; R. Sissingh und J. Th. Groosmuller geben für die Dicke der Oberflächenschicht auf dem 20 Jahre alten Flintglas ca. $1 \cdot 10^{-5}$ mm und auf demselben Prisma nach frischem Polieren ca. $1 \cdot 10^{-6}$ mm an. Diese Verifizierung der Drude'schen Theorie ist im Programm der weiteren experimentellen Untersuchungen des Verfassers vorgesehen. Die Anordnung der Messungen wird mit dem Soleil'schen Kompensator ergänzt werden.

Das Studium der künstlich hergestellten Oberflächenschichten auf dem Glas ist in erster Linie von physikalischem Interesse. Bei technischen Problemen handelt es sich sehr oft um die Fragen, die Bedingungen festzustellen, unter welchen die Oberflächenschichten entstehen, evtl. wie die Oberflächenschichten auf dem Material künstlich erzeugt und damit das Material vor Korrosion geschützt werden kann. Das genaue physikalische Studium erfordert noch die Messung mittels des Soleil'schen Kompensators. Dem qualitativen Studium dieser technischen Probleme entspricht die vom Verfasser beschriebene experimentelle Anordnung mit dem Polarisator und Analysator. Die Oberflächenschicht (im Falle

[4]) P. Drude, Lehrbuch der Optik, 3. Aufl. (Leipzig 1912), 273; M. Born, Optik (Berlin 1933), 36; Geiger-Scheel, Handbuch der Physik **20**, 225 (Berlin 1928).

[5]) R. Sissingh u. J. Th. Groosmuller, loc. cit.

eines nichtmetallischen Materials) erniedrigt den Analysatorwinkel α^* und nach der Formel (1) auch den Brechungsindex n^*, und zwar bei einer bestimmten Glassorte um so mehr, je dicker die Oberflächenschicht ist.

Wie aus dem Angeführten ersichtlich ist, eröffnen die polarimetrischen Messungen nicht nur der physikalischen Chemie, sondern auch der Technologie neue Gebiete wissenschaftlicher Forschung. Die polarimetrischen Messungen sind wertvolle Hilfsmittel für das Studium von Oberflächenschichten, die in der technischen Anwendung, besonders in letzter Zeit, eine wichtige Rolle spielen.

Zusammenfassung.

Der Verfasser führt in erster Reihe die Meßergebnisse des Brechungsindex mittels der polarimetrischen Methode und mittels der Methode der kleinsten Ablenkung auf Prismen aus den verschiedenen Glassorten (Tabelle II) und auf den 20 Jahre alten Prismen vor und nach dem frischen Polieren (Tabelle III und IV) an. Der Schwerpunkt dieser polarimetrischen Messungen liegt in den Studien der künstlich hergestellten Oberflächenschichten auf den Glasprismen. Die Tabellen V und VI geben die Meßergebnisse von Studien der Oberflächenschichten, welche künstlich mit einer chemischen Einwirkung 1,0-norm. NaOH- und H_2SO_4-Lösungen erzielt wurden. Die H_2SO_4 bildet auf der Glasoberfläche eine dünne Oberflächenschicht, welche das Glas vor der Einwirkung der Säure schützt. Diese Oberflächenschicht macht das Glas widerstandsfähig gegen die Säuren. Demgegenüber bildet die NaOH-Lösung keine solche Schicht, welche das Glas schützen würde; daher korrodieren die Alkalilösungen (NaOH) das Glas. Weitere Untersuchungen haben bewiesen, daß die NaOH-Lösung die Oberflächenschicht auflöst, und zwar auf dem Crownglasprisma schneller als auf dem Flintglas. Auf dem Quarz, der einer vierstündigen Einwirkung NaOH- und H_2SO_4-Lösungen ausgesetzt wurde, konnte keine Änderung auf der Oberfläche festgestellt werden. Ein Beweis der Anwesenheit der Oberflächenschichten auf dem Glas sind die Interferenzerscheinungen des Lichtes. Aus der Interferenzfarbe wurde die Dicke der Oberflächenschicht auf dem Flintglas ca. $2{,}10^{-4}$ mm berechnet.

Aus dem Vorliegenden ist ersichtlich, daß die polarimetrischen Messungen sich als wertvolle Hilfsmittel für die Untersuchung der Oberflächenschichten auf dem Glas und den verschiedenen Stoffen bewähren.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen (Direktor: Prof. Dr. A. Eucken).

Empirische und theoretische Untersuchungen der Sorptionsgeschwindigkeit von Gasen an porösen Stoffen II.*)

Von E. Wicke.

Inhaltsverzeichnis.

C. Sorption dynamisch mit Trägergas — Seite
I. Einleitung und Literaturübersicht . . . 296
II. Die Experimente
1. Messungen hinter dem Endquerschnitt 297
2. Messungen an Zapfstellen 300
3. Untersuchungen zur Aufklärung der Verschiedenartigkeit der Ad- und Desorptionskurven 303
III. Empirische Auswertung der Ergebnisse
1. Die Verschiebung des Halbwertspunktes 304
2. Ein empirisches Gesetz für den Verlauf der Desorption 305
3. Dasselbe Gesetz für die Adsorption bei großen Strömungsgeschwindigkeiten . 306
IV. Theorie der Sorption mit strömenden Gasen im isothermen Fall
1. Der Spezialfall kleiner Strömungsgeschwindigkeit 306
2. Allgemeine Lösung der Differentialgleichung 309
3. Zusammenfassende Darstellung der dynamischen Sorption 311

C. Sorption dynamisch mit Trägergas.

Wir verwenden folgende Bezeichnungen:

L = Schichtlänge,

x = laufende Koordinate längs der Schichtachse; $x = 0$ im Anfangsquerschnitt,

F = Schichtquerschnitt (kreisförmig),

G = Volumengeschwindigkeit des Gasstroms in ccm NTP/sec, Trägergas + adsorbierbares Gas,

$\mathfrak{v}$ = mittlere lineare Strömungsgeschwindigkeit im leer gedachten Sorptionsrohr $\mathfrak{v} = G/F$ cm/sec,

D = gewöhnlicher Diffusionskoeffizient des adsorbierbaren Gases im Trägergas,

D_i = Diffusionskoeffizient des adsorbierbaren Gases durch das als homogen ange-

*) E. Wicke, Empirische und theoretische Untersuchungen der Sorptionsgeschwindigkeit von Gasen an porösen Stoffen I, Kolloid-Z. **86**, 167 (1939).

sehene Adsorbensmaterial (identisch mit dem bei den statischen Versuchen definierten D_i),

A = Adsorptionsfaktor = adsorbierte Gasmenge in der Raumeinheit poröser Adsorbensmasse/Gasmenge in der Einheit des freien Gasraumes (identisch mit dem S. 177 bei den statischen Versuchen definierten A).

Z = Anzahl der Adsorbenskörner in der Schüttvolumeneinheit,

γ = Schüttgewicht des Adsorbens g/ccm,

s = scheinbares spezifisches Gewicht des Adsorbens g/ccm,

R = mittlerer Kornradius des Adsorbens,

ζ_K = relatives Kanalvolumen zwischen den Adsorbenskörnern, berechenbar aus: $\zeta_K = 1 - \gamma/s$ ccm/ccm (Tabelle I),

ξ_K = mittlerer freier Kanalquerschnitt in x-Richtung, qcm/qcm. Nimmt man zur Näherung an, die Körner seien parallelstehende Würfel von gleichmäßigem Abstand, so wird:

$$\xi_K = 1 - (\gamma/s)^{2/3}.$$

$c\,(x, t)$ = Menge des adsorbierbaren Gases im ccm freiem Gasraum zwischen den Körnern ccm NTP/ccm. $\zeta_K \cdot c$ ist dann die im ccm Schüttvolumen zwischen den Körnern befindliche Gasmenge,

c_0 = Anfangskonzentration ccm NTP/ccm,

$n(x, t)$ = Menge des adsorbierbaren Gases im g Adsorbens ccm NTP/g,

$n_G\,(c)$ = im Gleichgewicht bei der Konzentration c von 1 g Adsorbens aufgenommene Gasmenge ccm NTP/g,

n_0 = dasselbe für die Anfangskonzentration c_0.

I. Einleitung und Literaturübersicht.

Die im Abschnitt B durchgeführte statische Versuchsmethode hat für die Technik kaum Bedeutung, da hier überall die fließende Arbeitsweise verwirklicht ist. Das zu trennende oder zu reinigende Gasgemisch wird kontinuierlich durch ziemlich breite Adsorbensschichten geschickt — die technischen „Adsorber" sind, von einigen Ausnahmen abgesehen, dickbäuchige Kessel oder Türme[42]). Nach dem „Durchbruch" der zurückzuhaltenden Bestandteile wird das Adsorbat, falls es wertvoll ist, ausgetrieben, meist mit Wasserdampf, oder aber das Adsorbens wird ausgefahren und vom Adsorbat gereinigt bzw. neu aktiviert.

Die meisten Untersuchungen von Adsorbenzien mit strömenden Gasen sind diesem Verfahren eng angepaßt. Es handelt sich hierbei meist um die Bestimmung der „Dienstzeit" oder „Resistenzzeit" gegenüber einem bestimmten Gasstrom, oder aber um das „Festhaltevermögen" für einen bereits adsorbierten Stoff gegenüber einem ausspülenden Gasstrom. Über den eigentlichen Vorgang der Ad- und Desorption aus strömenden Gasgemischen liefern diese Methoden fast nichts. Es kann daher hier darauf verzichtet werden, die sehr zahlreichen Veröffentlichungen dieser Art zu besprechen.

Nur wenige Autoren haben bisher versucht, den zeitlichen Verlauf des Durchbruchs, die sog. „Durchbruchskurve", experimentell aufzunehmen und rechnerisch zu behandeln.

E. Berl und K. Andress[43]) bringen z. B. einige interferometrisch bestimmte Durchbruchskurven von Ätherdampf-Luft-Gemischen an Aktivkohle, die jedoch nur qualitativ zu werten sind. G. S. Bohart und E. Q. Adams[44]) nehmen den Verlauf des Durchbruchs von Chlor-Luft-Gemischen durch Aktivkohlenschichten auf, und zwar durch titrimetrische Analyse. Ihre Kurven sind jedoch durch die an der Kohle stattfindende Chlorwasserstoffbildung entstellt und daher für eine quantitative Behandlung ebenfalls unbrauchbar. Sie führen auch eine Rechnung durch, machen dabei aber von vornherein so spezielle Annahmen, daß sich lediglich der qualitative Verlauf der Durchbruchskurven ergibt.

Die wichtigsten Arbeiten auf diesem Gebiet sind die Dissertation von P. Kubelka[45]), die Untersuchungen von N. Schilow und Mitarbeitern[46]) und die theoretische Behandlung beider Arbeiten durch W. Mecklenburg[47]). Kubelka bestimmt Durchbruchskurven von Chlorpikrin—Luft-Gemischen an Gasmaskenkohle, Schilow und Mitarbeiter nehmen solche von Chlor—Luft-Gemischen an Aktivkohlen auf, beide mit chemisch analytischen Methoden. Die Kurven von Schilow werden ebenso wie bei Bohart und Adams durch Chlorwasserstoffbildung gestört, so daß ihre Brauchbarkeit beschränkt ist.

Das Kernstück der Theorie von W. Mecklenburg ist die „Resistenzzeit-Gleichung", in unserer Schreibweise:

$$RZ = \frac{n_0 \gamma F}{c_0 \cdot G}(L - h) \qquad (1\,\mathrm{d})^{48})$$

[42]) Siehe z. B. A. Engelhardt, Kolloid-Z. **71**, 335f. (1935).

[43]) E. Berl und K. Andress, Z. angew. Chem. **34**, 378 (1921).

[44]) G. S. Bohart und E. Q. Adams, J. Amer. chem. Soc. **42**, 523 (1920).

[45]) P. Kubelka, Theoretische und experimentelle Untersuchungen über das kinetische Verfahren zur Prüfung von Gasmaskenkohle (1924); Deutsche Technische Hochschule Prag.

[46]) N. Schilow, L. Lepin und S. Wosnessensky, Kolloid-Z. **49**, 288 (1929).

[47]) W. Mecklenburg, Z. Elektrochem. **31**, 488 (1925); Kolloid-Z. **52**, 88 (1930).

[48]) W. Mecklenburg, Z. Elektrochem. **31**, 490 (1925).

in der RZ die Resistenzzeit bedeutet, d. h. die Zeit vom Beginn der Strömung bis zum ersten Nachweis des zurückzuhaltenden Gases hinter der Schicht. $(L—h)$ stellt die „wirksame Schichtlänge" dar, d. h. die Schichtlänge, welche zur Erzielung derselben Resistenzzeit nötig wäre, wenn der Durchbruch scharf und momentan erfolgte, und h bezeichnet die sog. „tote Schicht", d. h. die Adsorbenskapazität in cm Schichtlänge, die im Augenblick des ersten Durchbruchs noch nicht ausgenutzt ist.

Die Resistenzzeit-Gleichung beruht auf der Vorstellung, daß die Zone des Konzentrationsabfalls von c_0 auf 0, die sog. „Adsorptionszone", sich unverändert durch die ganze Schicht hindurchschiebt. Macht man diese Annahme, so ist die Beziehung (1 d) unmittelbar verständlich; sie bedeutet dann, daß zu Beginn des Durchbruchs die gesamte hineingeschickte Menge des adsorbierbaren Gases $RZ \cdot G \cdot c_0$ noch in der Schicht vorhanden sein muß. Die „mathematische Fiktion" der toten Schicht h berücksichtigt dabei den Konzentrationsabfall am Schichtende.

Die Beziehung wird durch die Messungen von P. Kubelka und N. Schilow und Mitarbeitern gut bestätigt (vgl. hierzu vorliegende Arbeit S. 305). RZ gegen L aufgetragen ergibt eine Gerade, deren Abszissenabschnitt man als die Größe h ansprechen kann.

W. Mecklenburg gibt auch eine theoretische Ableitung der Länge der toten Schicht, doch stecken darin eine Reihe von Annahmen, die als unzulässig anzusehen sind[49]). Deshalb braucht hier nicht weiter darauf eingegangen zu werden.

Es bleibt noch eine Arbeit von W. Ponndorf und H. W. Knipping[50]) zu erwähnen. Diese Autoren verfolgen die Adsorption von Wasser, Azeton und von Wasser—Azeton-Gemischen mit Luft als Trägergas an Aktivkohle und Silikagel in mehreren hintereinandergeschalteten Teilschichten durch Wägung. Hier werden auch zum erstenmal Versuche über den Verlauf der Desorption mit reinem Trägergas veröffentlicht. Die theoretischen Betrachtungen bringen im wesentlichen schon von W. Mecklenburg veröffentlichte Gedankengänge (die Autoren kannten diese Arbeit offenbar nicht), wenn auch in etwas anderer Form. Der wichtigste Begriff der Theorie ist der sog. „Filtergrenzwert", d. h. die beim ersten Durchbruch in der Schicht adsorbierte Gasmenge

$$FGW = G \cdot c_0 \cdot RZ.$$

Nach dieser Literaturübersicht darf man wohl sagen, daß zur Aufklärung des Vorganges der Ad- und Desorption mit strömenden Gasen noch so gut wie nichts getan ist. Alle Autoren, mit Ausnahme der letzthin erwähnten, haben sich bisher nur mit der Adsorption beschäftigt. Sämtliche theoretischen Ansätze gehen aus von dem Zusammenspiel von Strömungs- und Sorptionsgeschwindigkeit. Der Einfluß der Diffusion zwischen den Adsorbenskörnern und eventuelle Wärmeeffekte wurden bisher noch nirgendwo berücksichtigt. Und doch können gerade solche Effekte, wie vorliegende Arbeit zeigt, unter Umständen den gesamten Vorgang beherrschen.

II. Die Experimente.

1. Messungen hinter dem Endquerschnitt.

Als Adsorptionsgefäße wurden zwei Glasspiralen von 7 mm Rohrweite und 72 bzw. 144 cm Länge gewählt[51]), als Trägergas Stickstoff, beladen mit 100 mm Partialdruck Kohlendioxyd (rund 14 Proz.) und als Versuchstemperatur wieder wie früher 0° C. Zur Analyse des austretenden Gasgemischs diente die Wärmeleitfähigkeitsmethode.

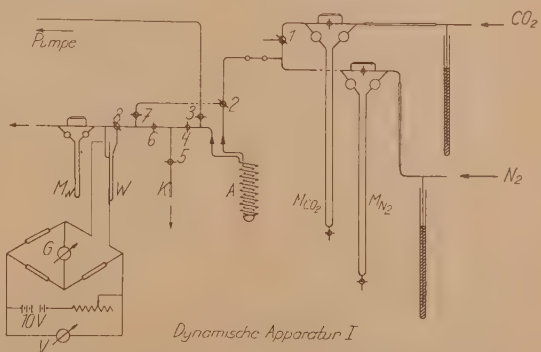


Fig. 22. Erste Apparatur zur Bestimmung der Sorptionsgeschwindigkeit unter dynamischen Bedingungen. Messung des Konzentrationsverlaufs hinter dem Endquerschnitt der Adsorbensschicht mit der Wärmeleitfähigkeitsmethode.

In Fig. 22 ist die Apparatur schematisch dargestellt. Aus den Bomben gelangten die Gase durch Bullerventile in die Strömungsmanometer

[49]) Er betrachtet den Sorptionsvorgang als Kapillarkondensation und nimmt z. B. an, daß die Kapillaren der Kohlekörner alle denselben, in ihrer ganzen Länge unveränderlichen Radius haben (sog. „mathematische Kohle"), daß also die Gleichgewichtskonzentration des adsorbierbaren Gases in den Körnern während der ganzen Sorption dieselbe bleibt.

[50]) W. Ponndorf und H. W. Knipping, Beitr. Klin. Tuberk. **68**, 751 (1928).

[51]) Diese langgestreckte Form der Schicht schließt erstens störende Wärmeeffekte aus und ermöglicht zweitens eine eindimensionale theoretische Behandlung des Vorgangs.

M_{N_2} und M_{CO_2}, mit denen Geschwindigkeit und Zusammensetzung des Gasgemischs eingestellt werden konnten. Eine besondere Reinigung der Bombengase war, wie vergleichende Versuche ergaben, nicht nötig. Aus den Strömungsmanometern traten die Gase in ein enges, mit zwei Kugeln versehenes Mischrohr ein und von da in die innere Spirale des Adsorptionsgefäßes. Dieses war als Doppelspirale ausgebildet und mit Schliffen an die Apparatur angeschlossen. Die innere Spirale aus engerem Rohr diente zur Vorkühlung der Gase auf 0° C; die äußere enthielt das Adsorbens. Auf seinem weiteren Wege passierte das Gas hinter dem Hahn 4 eine Abzweigung, die durch Hahn 5 und die angesetzte Kapillare *K* ins Freie führte; durch den Feinregulierhahn 6 wurde jedoch ein Teilstrom für das Wärmeleitfähigkeitsgefäß W abgezapft.

Dieses Gefäß, kurz „W-Gefäß" genannt, bestand aus einem Glasrohr von 5 mm lichter Weite und 12 cm Länge, in das mittelst Platinelektroden und einer Stahlspiralfeder ein Nickeldraht von 0,02 mm Durchmesser zentrisch eingespannt war und das von dem zu analysierenden Gasgemisch durchströmt wurde. Dieses Rohr tauchte samt Zu- und Ableitung in einen eisernen Mantel mit Quecksilberfüllung (Fahrradpumpenzylinder), und das Ganze wurde bei der Messung mit einem der üblichen Eiswasserbäder umgeben. Der Nickeldraht bildete einen Zweig einer einfachen Widerstandsbrücke. Seine Heizung wurde so eingestellt, daß das Galvanometer bei reiner Stickstoffüllung des W-Gefäßes 0-Stellung einnahm und bei voller CO_2-Konzentration am Ende der Skala spielte. Der Widerstand des Drahtes betrug dann 52 Ω und seine mittlere Übertemperatur 100° C. Die Eichung, durchgeführt mit der gasanalytischen Bestimmung des CO_2-Gehaltes im Kaliapparat, ergab die in Fig. 23 dargestellte Eichkurve[52]). Sie ist linear, und die Strömungsgeschwindigkeit von 0,75 ccm/sec, mit der sie aufgenommen wurde, bewirkt nur eine Parallelverschiebung um 8 Skalteile nach links. Die Durchströmung des W-Gefäßes beeinflußt die Eichkurve also nur als Korrektion, die bei der Umrechnung der Skalenteile Skt in CO_2-Gehalte c/c_0 sowieso wieder herausfällt. Bei Versuchen mit größerer Strömungsgeschwindigkeit wurde der Teilstrom durch das W-Gefäß immer in dieser Stärke beibehalten (mit dem kleinen Strömungsmanometer M_W eingestellt), bei der kleinsten Strömungsgeschwindigkeit (0,43 ccm/sec) schickte man den gesamten Gasstrom durch das W-Gefäß.

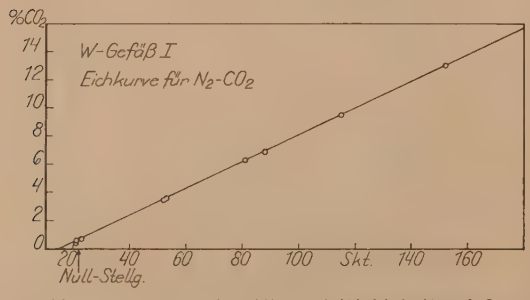


Fig. 23. Eichkurve des Wärmeleitfähigkeitsgefäßes der in Fig. 22 dargestellten Apparatur für N_2—CO_2-Gemische. Außentemperatur 0° C.

[52]) Die Nullstellung des Galvanometers, eines Türmcheninstrumentes von Siemens & Halske, lag bei 22 Skalenteilen.

Die Einstellzeit der Analysenapparatur bei einer plötzlichen Änderung des CO_2-Gehaltes von 14 Proz. auf 0 oder umgekehrt betrug rund 30 sec bei der Durchströmung von 0,75 ccm/sec. Bei der größten untersuchten Strömungsgeschwindigkeit (10 ccm/sec) änderte sich die Konzentration an der steilsten Stelle der Durchbruchkurve in 30 sec um 5 Proz., bei der kleinsten Geschwindigkeit (0,43 ccm pro sec) um 1,5 Proz. Die Analysenapparatur konnte also den Konzentrationsänderungen im Endquerschnitt der Schicht genügend schnell folgen. Die Phasenverschiebung zwischen der Konzentrationsänderung und ihrer Messung, hervorgerufen durch den Weg des Gases vom Endquerschnitt bis ins W-Gefäß (bei der kleinsten Strömungsgeschwindigkeit etwa 1 Minute) wurde bei der Auswertung der Messungen nicht berücksichtigt, da sie für alle Meßpunkte einer Kurve dieselbe ist.

Zwischen den Bullerventilen und den Strömungsmanometern (Fig. 22) wurden noch enge Kapillaren eingeschaltet. Sie erfüllten einen doppelten Zweck: erstens verhinderten sie, daß die Druckstöße in den Bullerventilen sich auf die Wasserspiegel der Strömungsmanometer übertrugen, zweitens bewirkten sie, daß die Strömungsgeschwindigkeiten beider Gase während des ganzen Versuchs konstant blieben und sich auch nicht änderten, wenn man den Gasstrom von der Sorptionsspirale auf den leeren Umweg 2, 7 umschaltete oder umgekehrt.

Mit diesem Apparat wurden Kohle A und Silikagel E untersucht. Das Meßverfahren war folgendes. Nach dem Einwiegen in die Spirale heizte man die Adsorbenzien unter Vakuum aus, wie auf S. 172 beschrieben. Dann füllte man die Spirale nach dem Abkühlen mit Stickstoff und tauchte sie wie auch das Eisenrohr mit dem W-Gefäß in eins der üblichen luftdurchperlten Eiswasserbäder. Während sich der 0-Punkt des Galvanometers einstellte — etwa 20 Min. — konnte man über den Weg 2, 7, 6, 5 den Gasstrom einregulieren.

Zu Beginn der Messung, zur Zeit $t = 0$, wurden nun die Hähne 2 und 4 gleichzeitig herumgedreht, so daß das Gas jetzt durch die Spirale strömte; gleich darauf Hahn 7 geschlossen und mittelst Hahn 6 der Teilstrom durch das Analysiergefäß eingestellt. Die Schwankungen dieses Teilstroms während des einzelnen Versuchs, hervorgerufen durch die sich ändernde Zähigkeit des Gasgemischs, waren bedeutungslos (siehe Tabelle Xa, Spalte 3). Nun konnte man am Galvanometer das Einsetzen des Durchbruchs und den ganzen Verlauf der Durchbruchskurve ver-

Tabelle X. Beispiel einer Aufnahme der Durchbruchskurven hinter dem Endquerschnitt bei KA; $L = 72$ cm; $G = 1{,}85$ ccm/sec.; Fig. 24.

a) Adsorption

Uhrzeit	Skt	Mw mm H_2O	M_{N_2} mm H_2O	M_{CO_2} mm H_2O	t sec	$\frac{c/c_0 = \text{Skt}-15}{150}$ Proz.
13h16′ 0″	0 = 22					
18	15,0				0	0
20	14,5	180	342	52	120	0
23	14,5				300	0
28	14,5				600	0
30	15,5				30	0,3
45	16,5				45	1,0
29	19,5				60	3,0
10	24				70	6,0
30	36				90	14,0
40	46				700	20,7
50	58,5				10	29,0
30	71,5				20	37,7
10	84,5				30	46,4
20	96				40	54,0
30	106,5				50	61,0
40	116				60	67,4
50	124				70	72,6
31	130				80	76,7
10	136				90	80,7
20	140				800	83,3
30	144,5				10	86,4
45	149				25	89,3
32	152				40	91,4
30	156				70	94,0
33	158,5				900	95,6
34	161				60	97,4
35	164	200	334	51	1020	99,4
37	165				1140	100,0
	0 = 23					

b) Desorption

Uhrzeit	Skt	Mw mm H_2O	M_{N_2} mm H_2O	M_{CO_2} mm H_2O	t sec	$\frac{c/c_0 = \text{Skt}-15}{150}$ Proz.
	0 = 22					
15h13′ 0″	165				0	100,0
15	165	200	342	—	120	100,0
17	165				240	100,0
30	162				70	97,0
18	158				300	95,3
30	155,5				30	93,6
19	151				60	90,6
30	146				90	87,3
20	140				420	83,3
30	133,5				50	79,0
21	126,5				80	74,4
30	120				510	70,0
22	113				40	65,3
30	106,5				70	61,0
23	101,5				600	57,0
30	94,5				30	53,0
24	89				60	49,3
30	84				90	46,0
25	79,5				720	43,0
30	75				50	40,0
26	70,5				80	37,0
30	67				810	34,7
27	63				40	32,0
28	56				900	27,3
29	50,5				60	23,7
30	45,5				1020	20,3
31	41,5				80	17,7
33	35,5	200	346	—	1200	13,7
35	30,5				1320	10,3
38	25,5				1500	7,0
41,5	21,5				1710	4,3
45	18,5				1920	2,3
	0 = 22					

folgen (Beispiel Tabelle Xa). Nachdem die volle Konzentration erreicht war, ließ man noch einige Minuten weiterströmen, schloß dann die Sorptionsspirale ab und prüfte mit reinem Stickstoff den Nullpunkt des Analysenapparates nach. Er hatte sich gewöhnlich nur um ein bis zwei Skalenteile, also unwesentlich, geändert und wurde auf den alten Wert korrigiert (Messungen mit größerer Nullpunktsverschiebung wurden verworfen). Darauf nahm man in derselben Weise die Desorption mit reinem Stickstoff vor (Beispiel Tabelle Xb). Die Strömungsgeschwindigkeit des N_2 blieb dabei dieselbe. Nach der Aufnahme der Desorptionskurve wurde der Nullpunkt nochmals nachgeprüft.

Die bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten und einer Schichtlänge von 72 cm aufgenommenen Ad- und Desorptionskurven von KA zeigt Fig. 24; dasselbe für SiE Fig. 25. Auf der Ordinate ist das Verhältnis c/c_0 aufgetragen, auf der Abszisse die Zeit. In Fig. 26 sieht man in leicht verständlicher Darstellung, wie sich die Gestalt der Durchbruchskurven von KA bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit mit der Schichtlänge ändert.

Einige Versuche mit 3 Proz. und 30 Proz. CO_2 gaben qualitativ dieselben Kurven. Auf eine Wiedergabe wurde daher hier verzichtet, zumal die weiter unten entwickelten Gesetzmäßigkeiten an keine bestimmte Konzentration gebunden sind.

Am meisten überrascht bei all diesen Kurven der große Unterschied zwischen Ad- und Desorption. Die Adsorptionskurven haben besonders bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten eine fast symmetrische Gestalt, und der ganze Durchbruch erfolgt verhältnismäßig schnell. Die Desorptionskurven verlaufen dagegen völlig unsymmetrisch und ziehen sich mit abnehmender Konzentration außerordentlich in die Länge. Diese Verschiedenartigkeit kam völlig unerwartet. Es wurde zunächst daran gedacht, sie werde durch irgendeinen nebensächlichen oder sekun-

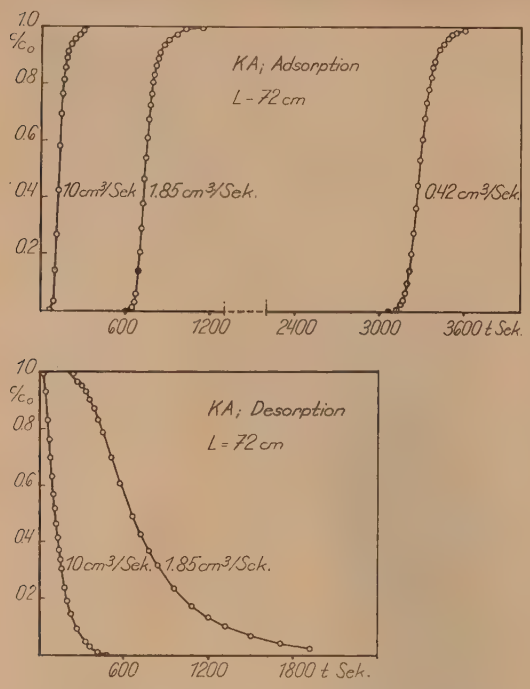


Fig. 24. Durchbruchskurven der Ad- und Desorption von KA bei gleichbleibender Schichtlänge (L = 72 cm) aber verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten. $c/c_0 = 1$ bedeutet 14 Proz. oder 100 mm Partialdruck CO_2. Versuchstemperatur 0° C.

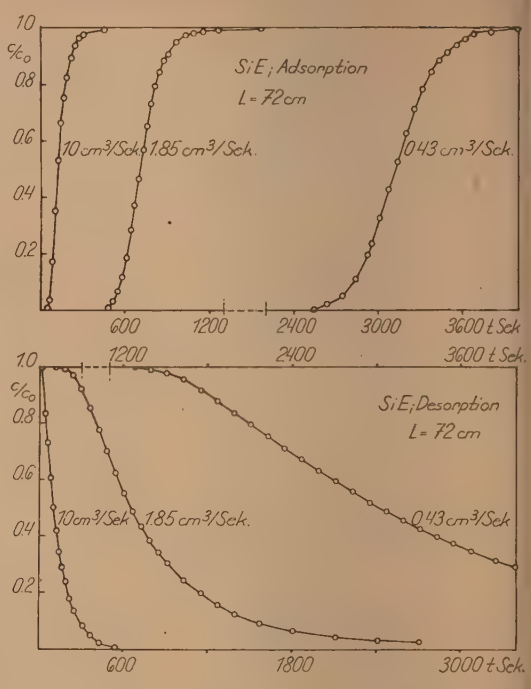


Fig. 25. Durchbruchskurven der Ad- und Desorption von SiE bei gleichbleibender Schichtlänge (L = 72 cm) aber verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten (vgl. Fig. 24!).

dären Effekt hervorgerufen. Eine Reihe von Experimenten, die zur Prüfung dieser Frage angestellt wurde (s. S. 303), bestätigte diese Vermutung aber nicht. Der große Unterschied in dem Verlauf der Ad- und Desorption bei der dynamischen Arbeitsweise ist, wie hier schon vorweggenommen werden soll, als reell anzusehen.

2. Messungen an Zapfstellen.

Es wurde nun mit den Meßapparaten an die Adsorbensschicht selbst herangegangen. Der Grundgedanke war, den Gasstrom in der Schicht an bestimmten Stellen anzuzapfen und laufend zu analysieren. Den dazu konstruierten Apparat zeigt Fig. 27. Links befindet sich die schon bei den früheren Messungen benutzte Spirale von 144 cm Länge, an der jetzt 6 kapillare Anzapfungen angebracht sind, und zwar in den Abständen 18, 36, 54, 72, 108 und 144 cm vom Anfangsquerschnitt. Die Anzapfungen 18, 54, 108 und 36, 72, 144 wurden zu je einer Sammelleitung vereinigt und dann jede Sammelleitung zu ihrem besonderen Analysierapparat geführt, der ebenfalls auf dem Prinzip der Wärmeleitfähigkeitsmessung beruhte. Der in Fig. 27 rechts hängende Sechskantmessingblock von 5 cm Schlüsselweite und 13 cm Länge war der Träger der W-Gefäße. Diese mußten in ihrer Bauart dem vorliegenden Zweck angepaßt werden; einerseits durfte der abgezapfte Teilstrom nur gering sein, um den zu untersuchenden Vorgang in der Schicht nicht zu stören, anderseits mußten die Gefäße den Konzentrationsänderungen in der Schicht schnell genug folgen können.

Fig. 28 zeigt die Ausführung. Der Messingblock wird in seiner ganzen Länge von einem 3 mm-Kanal durchzogen. Am unteren Ende dieses Kanals befindet sich eine längsdurchbohrte Schraube, in die die Zuführungskapillare einmündet. In das Innengewinde am anderen Ende der Schraube ist die Stahlspiralfeder eingedreht und eingelötet, die den Heizdraht gespannt hält. Am oberen Ende des Kanals ist mittelst Siegellack ein Glasröhrchen mit Abzweigung (Gasauslaß) eingekittet. Das zentrisch ausgezogene Ende dieses Röhrchens hält den am Heizdraht angelöteten Kupferdraht, ebenfalls mit Siegellack eingekittet. Auf diese Weise sind sämtliche toten Räume und Ecken im Gefäß, die nur langsam ausgespült werden können, vermieden.

In dieser Ausführung wurden in den Messingblock 6 Gefäße eingebaut, von denen 3 mit reinem Stickstoff gefüllt als Nullkammern, die anderen vom Gemisch durchströmt als Meßkammern

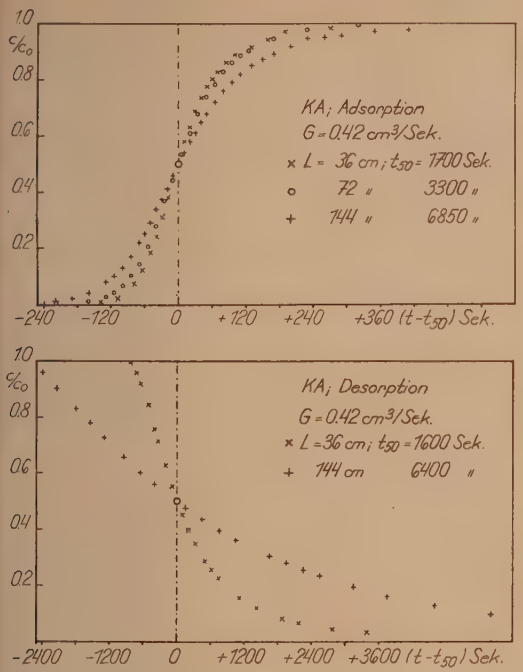


Fig. 26. Durchbruchskurven der Ad- und Desorption von KA bei gleichbleibender Strömungsgeschwindigkeit (G = 0,42 cm³/Sek.) aber verschiedenen Schichtlängen. Die Kurven sind, um Platz zu sparen, in ihren Halbwertspunkten $t = t_{50}$ aufeinandergelegt. $c/c_0 = 1$ bedeutet 14 Proz. oder 100 mm Partialdruck CO_2. Versuchstemperatur 0° C.

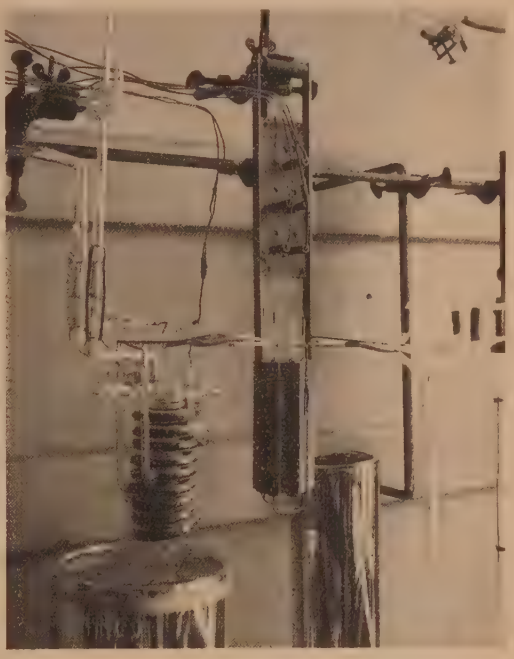


Fig. 27. Zweite Apparatur zur Bestimmung der Sorptionsgeschwindigkeit unter dynamischen Bedingungen. Messung des Konzentrationsverlaufs an einzelnen Zapfstellen innerhalb der Schicht. Links die Glasspirale mit der Adsorbensschicht und den Anzapfungen, rechts der Messingblock mit den Wärmeleitfähigkeitsgefäßen.

dienen konnten. Im äußersten Falle hätte man also an drei Zapfstellen gleichzeitig messen können. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung wurde mit diesem Apparat jedoch nur bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten gemessen[53]), und hierzu genügte ein W-Gefäß aus Null- und Meßkammer. Die Heizdrähte der beiden Kammern bildeten zwei Wege einer einfachen Widerstandsbrücke. Durch diese Anordnung wurde der Nullpunkt von geringen Temperaturänderungen während der Messung unabhängig. Die Eichkurven waren linear wie bei dem früher benutzten Glasgefäß, so daß auf eine Wiedergabe verzichtet werden kann. An den Gasauslaß der Meßkammer schloß sich wie früher ein kleines Strömungsmanometer an.

Außer den sechs Anzapfungen erhielt die Spirale noch einen Stutzen, durch den ein Thermoelement eingeführt war, das etwa in Schichtmitte nach Art der Fig. 15, IV_1, in einem Kohlekorn steckte und mit dem der Temperaturverlauf während der Ad- und Desorption verfolgt werden konnte.

Ausheizen konnte man das Adsorbens in dieser Spirale nicht, es wurde lediglich einige Stunden bei Zimmertemperatur abgepumpt. Nach den früheren Feststellungen (S. 175) dürfte das die Ergebnisse nicht beeinflussen.

Zur Messung umgab man den Messingblock und die Spirale mit den üblichen Eiswasserbädern. Dabei war das Dewargefäß der Spirale so groß, daß man die Zapfhähne von oben her bequem bedienen konnte.

Nach mehreren Vorversuchen wurde mit Kohle A ein Hauptversuch bei kleiner Strömungsgeschwindigkeit (0,56 ccm/sec) gefahren. Der für die Meßkammer zur Erreichung brauchbarer Einstellzeiten nötige Zapfstrom betrug 0,035 ccm/sec, also rund 6 Proz. vom Hauptstrom (Einstellzeit 90 sec für einen Wechsel von voller CO_2-Konzentration auf 0 oder umgekehrt). Um den Vorgang in der Schicht nicht zu sehr zu stören, wurde daher bei diesem Versuch, wie oben schon erwähnt, nur ein W-Gefäß benutzt.

[53]) Es ist vorgesehen, die Messungen bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten weiterzuführen.

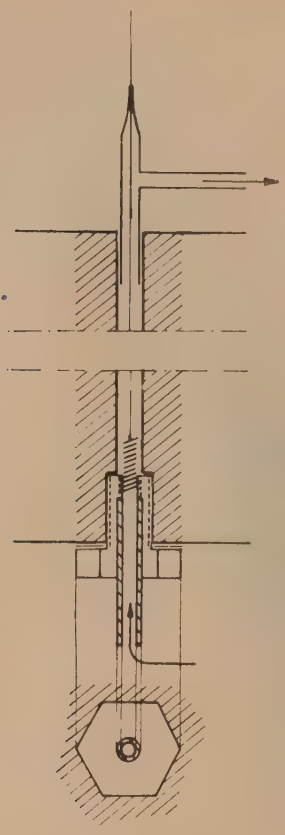


Fig. 28. Einzelnes Wärmeleitfähigkeitsgefäß im Messingblock der Fig. 27. Achsenschnitt und Ansicht von unten. Erläuterung im Text S. 300.

Die erhaltenen Meßpunkte sind in Fig. 29 als kleine Kreise dargestellt (über die gestrichelten Kurven siehe weiter unten). Die Adsorptionskurven konnten in einem Zuge aufgenommen werden, indem man eine Zapfstelle nach der anderen mit dem W-Gefäß verband. Die Desorptionskurven überschneiden sich jedoch teilweise. Es wurde daher hierbei nach jeder Ablesung — d. h. nach je 2 Minuten — die Zapfstelle gewechselt und so auf einem Zickzackweg die ganze sich allmählich verschiebende Konzentrationsstufe ausgemessen. Wie die Figur zeigt, konnte auf diese Weise die starke Verbreiterung der Durchbruchskurven sehr gut verfolgt werden.

Die zu einem bestimmten Zeitpunkt übereinanderliegenden Durchbruchskurven geben die zu diesem Zeitpunkt an den verschiedenen Zapfstellen herrschende Konzentration an. Es läßt sich daraus also leicht die Verteilung des CO_2 längs der Schicht in dem betreffenden Zeitpunkt, die sog. „Konzentrationskurve" konstruieren. Das ist in Fig. 30 für die Zeiten $t = 35, 50$ und 65 Minuten durchgeführt. Man erkennt auch hier die schnelle Verflachung der Konzentrationsstufe.

Diese Messungen bestätigen also die früher erhaltenen Ergebnisse und geben ein noch unmittelbareres Bild vom Verlauf der Ad- und Desorption in der Schicht.

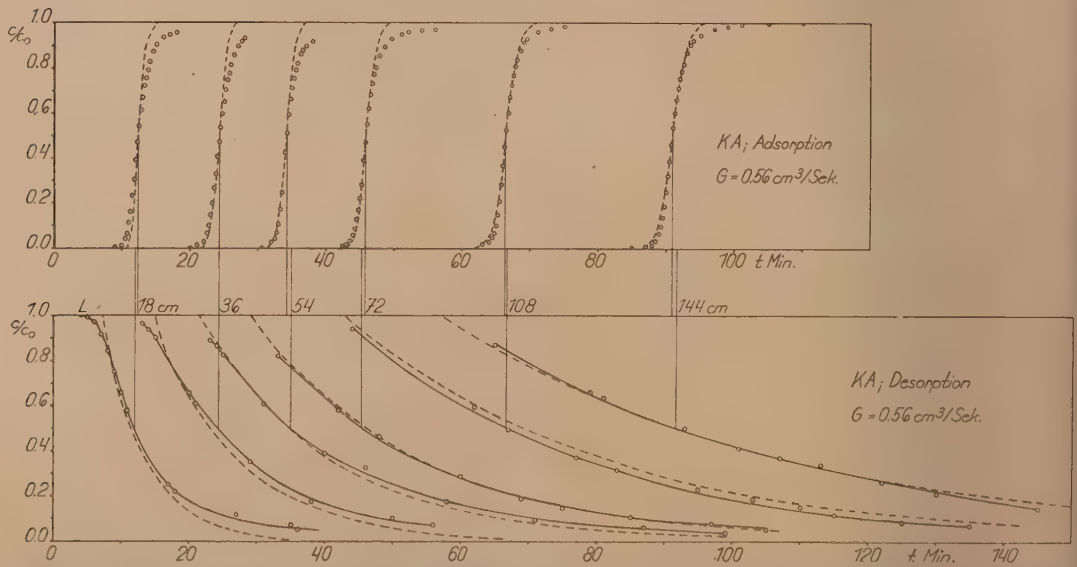


Fig. 29. Längs der Adsorptionsschicht aufgenommene Durchbruchskurven von KA bei einer Strömungsgeschwindigkeit von G 0,56 cm³/sec (Apparatur Fig. 27). c/c_0 1 bedeutet 14 Proz. oder 100 mm Partialdruck CO_2. Versuchstemperatur 0° C.

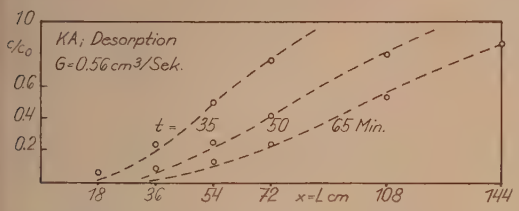


Fig. 30. Die Verteilung des CO_2 längs der Schicht in bestimmten Zeitpunkten bei der Desorption (Konzentrationskurven), gezeichnet nach den Durchbruchskurven der Fig. 29 unten.

Die Temperaturmessung ergab bei diesem Versuch maximal +1° C bei der Adsorption. Ein Probeversuch mit größerer Strömungsgeschwindigkeit (4,6 ccm/sec) lieferte maximal +3° C. Bei den in vorliegender Arbeit gegebenen Durchbruchskurven (bis zu 10 ccm/sec) können die Wärmeeffekte also vernachlässigt werden.

Außerdem ergab dieser Versuch, daß bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten die Adsorptionskurven sich mit steigender Schichtlänge in ähnlicher Weise verflachen wie die Desorptionskurven schon bei kleinen Geschwindigkeiten.

3. Untersuchungen zur Aufklärung der Verschiedenartigkeit der Ad- und Desorptionskurven.

Die gemessenen Kurven deuten offenbar darauf hin, daß das Kohlendioxyd im Adsorbens irgendwie zurückgehalten wird. Demgegenüber treten die Unterschiede zwischen KA und SiE ganz in den Hintergrund[54]). Der Grund hierfür ist nicht ohne weiteres einzusehen. Man könnte vermuten:

1. Die Adsorption an sich sei irreversibel. Es fragt sich jedoch, woher diese Irreversibilität kommen soll. Eine merkliche aktivierte Adsorption, wie sie z. B. bei den statischen Versuchen bei sehr kleinen Drucken festgestellt wurde, fällt bei Drucken von 100 mm CO_2 praktisch nicht mehr ins Gewicht. Auch ein allmählicher Übergang in einen irgendwie fester adsorbierten Zustand war nicht festzustellen. Die Zeitspanne zwischen Ad- und Desorption hatte nämlich auf die Desorptionskurven keinen Einfluß. Wenn man die Adsorbensschicht über Nacht beladen stehen ließ, erhielt man am nächsten Tage dieselben Kurven wie bei sofortiger Desorption.

2. Der Transport des adsorbierbaren Gases sei irreversibel. Es sind drei Transportstrecken hintereinander geschaltet: Die Mikroporen mit Knudsen'scher Diffusion, die Makroporen mit gewöhnlicher Diffusion und die hydrodynamische Grenzschicht an der Kornoberfläche ebenfalls mit gewöhnlicher Diffusion im Trägergas. Der Transport in den Mikroporen ist ganz sicher reversibel, sonst hätte sich schon bei den statischen Messungen mit Reingas ein Unterschied zeigen müssen. Bei der Diffusion durch die Makroporen und durch die Grenzschicht wäre ein Unterschied zwischen Ad- und Desorption immerhin denkbar[55]). Versuche, bei denen mit Stickstoff als Trägergas adsorbiert und mit Wasserstoff desorbiert wurde oder umgekehrt, ergaben jedoch praktisch denselben Unterschied zwischen Ad- und Desorptionskurven. Durch diese Versuche wird auch die Vermutung widerlegt, daß das Trägergas die einmal adsorbierten Moleküle durch eine Art überlagerter Schutzschicht zurückhalte. Auch ist der Unterschied zwischen Ad- und Desorption keine spezifische Eigenschaft des Trägergases; denn bei Wasserstoff als Trägergas tritt er ebenfalls auf.

3. Wärmeeffekte.

Sie kommen nach den am Schluß des vorigen Abschnitts angeführten Temperaturmessungen nicht in Frage.

4. Verunreinigungen der Ausgangsgase.

Sie kommen ebenfalls nicht in Betracht; die Kurven änderten sich nicht, wenn man den Stickstoff vorher durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Gasfalle und das Kohlendioxyd durch eine mit Kohlensäure—Alkohol-Gemisch gekühlte Falle streichen ließ.

5. Schließlich könnte man noch vermuten, die Adsorptionskurve verlaufe in Wirklichkeit sehr viel flacher, als das Analysengerät anzeigt. Die Adsorbenskörner sättigten sich schnell oberflächlich ab und die Außenkonzentration erreiche

[54]) Die Adsorptionskapazität in der Raumeinheit, auf die es ja hier ankommt, ist bei beiden dieselbe, nämlich 7,5 ccm CO_2/ccm bei 100 mm CO_2-Druck (aus dem Schüttgewicht Tabelle I und den Isothermen Fig. 12 und 13). Bei KA verlaufen die Durchbruchskurven ein wenig steiler, was man ja nach den statischen Versuchen auch erwarten darf.

[55]) Man könnte sich z. B. vorstellen, daß sich in den Mündungen der Makroporen Trägergasmengen pfropfenartig ansammeln, die den Transport des adsorbierbaren Gases bei der Ad- und Desorption in verschiedener Weise beeinflussen. Ein solcher Effekt wäre etwa in Parallele zu stellen mit der bekannten Kondensationsverzögerung, wenn ein Dampf bei Anwesenheit eines Fremdgases aus einem größeren Raum in eine Kapillare hineinkondensieren soll. Wenn dieses Ergebnis auf den vorliegenden Fall übertragen werden könnte, müßte aber entgegen dem tatsächlichen Befund die Adsorptionsgeschwindigkeit kleiner sein als die Desorptionsgeschwindigkeit.

schnell ihren vollen Wert, während das Korninnere noch weitgehend frei von adsorbierbarem Gas sei. Die Nachdiffusion ins Korninnere gehe nun langsam und sehr lange Zeit vor sich, während das Analysengerät schon längst $c/c_0 = 1$ anzeigt.

Diese Vermutung ist sehr leicht dadurch zu widerlegen, daß man die gemessenen Adsorptionskurven ausintegriert (man erhält dadurch die insgesamt adsorbierten Mengen) und das Ergebnis mit der gemessenen Adsorptionsisotherme vergleicht. Die Abweichungen betragen nur wenige Prozent. Auch ein Kontrollversuch, ausgeführt in der Weise, daß man die Adsorbensschicht in dem Augenblick, wo das Analysengerät im Endquerschnitt $c = c_0$ anzeigte, nach beiden Seiten schloß und an einem Manometer die Druckänderungen verfolgte, verlief negativ[56]). Der Druck änderte sich größenordnungsmäßig nur noch um $^1/_2$ mm Hg.

Als Ergebnis all dieser Untersuchungen kann nur festgestellt werden, daß der große Unterschied in der Gestalt der Ad- und Desorptionskurven nicht auf irrgendeinem Nebeneffekt beruht, sondern eine typische Eigenschaft der Sorption mit strömendem Trägergas darstellt. Wir werden auf diesen Punkt an späterer Stelle (S. 310) noch einmal zurückkommen.

III.

Empirische Auswerung der Ergebnisse.

1. Die Verschiebung des Halbwertspunktes.

Unter „Halbwertspunkt" soll derjenige Punkt der Durchbruchs- bzw. Konzentrationskurve verstanden werden, bei dem die Konzentration des adsorbierten Gases gerade 50 Proz. der Anfangskonzentration beträgt. Betrachtet man die Halbwertspunkte in Fig. 29, so sieht man, daß sie bei jeder Zapfstelle für die Ad- und Desorption annähernd zusammenfallen (durch Querverbindungen angedeutet). Bei der Desorption schiebt sich also der Halbwertspunkt genau so schnell durch die Schicht wie bei der Adsorption, trotz der großen Unterschiede in den Kurvenformen. Zeichnet man die Halbwertspunkte in ein Diagramm: Zeitpunkt t_{50}/Schichtlänge x ein, so liegen sie auf einer geraden Linie (Fig. 31)[57]). Die Neigung dieser

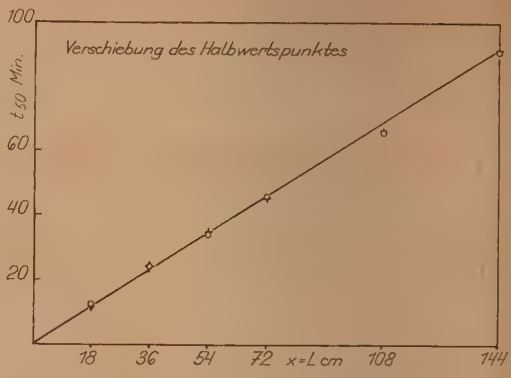


Fig. 31. Das Vorrücken des Halbwertspunktes der Durchbruchskurven (Fig. 29) im Laufe der Zeit.

Geraden ergibt für die Verschiebungsgeschwindigkeit des Halbwertspunktes: $u_{50} = 0{,}026$ cm/sec. Diese Geschwindigkeit wird natürlich bestimmt durch die in der Zeiteinheit in die Schicht hineingeschickte CO_2-Menge G_{CO_2} ccm/sec. Es gilt offenbar:

$$u_{50} = \frac{G_{CO_2}}{n_0 \cdot \gamma \cdot F}. \qquad (2\,d)$$

Numerisch ergibt sich[58]):

$$u_{50} = 0{,}08/(21 \cdot 0{,}36 \cdot 0{,}4)$$
$$= 0{,}0265 \text{ cm/sec}$$

in Übereinstimmung mit obigem Wert.

Die Messungen hinterm Endquerschnitt bestätigen die Beziehung (2d) ebenfalls, und sie gilt auch für SiE. Nur ist bei diesen Versuchen die Übereinstimmung nicht ganz so gut, weil bei zeitlich länger auseinanderliegenden Messungen die Strömungsgeschwindigkeit und Zusammensetzung des Gasgemischs wegen der Schwankungen der Zimmertemperatur und des Luftdrucks nur bis auf wenige Prozente miteinander vergleichbar sind.

Eine summarische Vorstellung von dem Vorschreiten der Auffüllung bzw. Entleerung der Adsorbensschicht, ohne die mehr oder weniger starke Verbreiterung der Konzentrationsstufe zu berücksichtigen, liefert den Ansatz:

$$x_a = \frac{1}{c_0} \cdot \int_0^L c(x;t)\,dx$$

für die Adsorption und:

$$x_d = \frac{1}{c_0} \cdot \int_0^L [c_0 - c(x;t)]\,dx$$

[56]) Die Strömungsgeschwindigkeit war dabei dieselbe wie bei dem in Fig. 29 dargestellten Versuch, die Spirale 72 cm lang.

[57]) Die Abweichungen, besonders bei der Zapfstelle 108, sind durch Ungenauigkeiten der Schichtlängen x bedingt.

[58]) Wir nehmen die mit reinem CO_2 aufgenommene Isotherme (Fig. 15) auch für CO_2—N_2-Gemische als gültig an. Aus ihr ergibt sich für 14,3 Proz. CO_2 = 109 mm Hg, was dem obigen Versuch entspricht, $n_0 = 21$ ccm NTP.

Kolloidchemie

und einige

biologisch-medizinische Probleme

Sonderheft der „Kolloid-Zeitschrift" Band 85, Heft 2/3

(XII. Verhandlungsbericht der Kolloid-Gesellschaft)

Herausgegeben von

Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig

IV, 238 Seiten mit 208 Abbildungen und 2 farbigen Tafeln. 1938

Preis kart. RM 15.—

Inhalt: Bericht über die XII. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft am 16. und 17. September 1938 in Stuttgart. — **The Svedberg** (Upsala), Über die Ergebnisse der Ultrazentrifugierung und Diffusion für die Eiweißchemie. — **Tiselius, A.** (Upsala), Elektrophoretische Messungen am Eiweiß. — **Schmidt, W. J.** (Gießen), Polarisationsoptische Analyse eines Eiweiß-Lipoid-Systems, erläutert am Außenglied der Sehzellen. — **Frey-Wyssling, A.** (Zürich), Die Micellarlehre erläutert am Beispiel des Faserfeinbaues. — **Teunissen, P. H.** (Leiden), Ionenreihen in der Kolloidchemie und Biologie. — **Spek, J.** (Heidelberg), Das p_H in der lebenden Zelle. — **Bennhold, H.** (Hamburg), Die Kolloide des Blutes in ihrer funktionellen Bedeutung für das Transportgeschehen im Organismus. — **Wöhlisch, E.** (Würzburg), Blutgerinnung als kolloidchemisches Problem. — **Apitz, K.** (Berlin), Pathologische Physiologie der Blutgerinnung. — **Lampert, H.** (Frankfurt a. M.-Bad Homburg v. d. H.), Die Bedeutung der Synärese für Entstehung und Behandlung von Embolie und Steinkrankheiten. — **Schulemann, W.** (Bonn), Zur Bedeutung der Farbstoffe für die experimentelle Therapie von Infektionskrankheiten. — **Lynen, F.** (München), Das Virusproblem vom chemischen Gesichtspunkt aus. — **Imhausen, A.** (Witten), Untersuchungen an Seifen aus synthetischen Fettsäuren. — **Samec, M.** (Laibach, Jugoslavien), Kolloidchemie im Dienste der Stärkeforschung. — **v. Przyłęcki, St. J.** (Warschau), Unterschiede in der Bindungsfähigkeit der Serumglobuline normaler und immunisierter Menschen und Tiere mit Polysacchariden. — **Menke, W.** (Berlin-Dahlem), Über den Feinbau der Chloroplasten. — **Eirich, F.** (Wien), Zur physikochemischen Charakterisierung pathologischer Serumeiweißkörper. — **Seelich, F.** (Kiel), Beitrag zur Kenntnis der Kationenwirkung an Grenzflächen von azidoidem Charakter. — **Holzapfel, Luise** (Berlin), Ergebnisse und Anwendung der Tieftemperatur-Forschung (Kryolyse) auf Kolloide. — **Löbering, J.,** und **K. Staunig** (Innsbruck), Über ein Viskosimeter zur Untersuchung von Strahlenwirkungen auf Sole. — **Knöll, H.** (Frankfurt a. M.), Liesegang'sche Ringe aus Harnsäure. — **Schramek, W.,** und **J. Helm** (Dresden), Über die Abhängigkeit des direkten Färbevorganges bei Zellulosefasern von ihrem Feinbau. — **Sauer, E.,** und **W. Aldinger** (Stuttgart), Untersuchungen über Schutzkolloide. — **Manegold, E.,** und **F. Peters** (Dresden), Eine Apparatur für differentiale und integrale katalytische Hydrierung. — **v. Buzágh, A.** (Budapest), Über den Einfluß der Feinstruktur der Adsorptionsschichten auf die Haftfähigkeit mikroskopischer Teilchen. — **Philippoff, W.** (Berlin-Dahlem), Über die Bedeutung der Viskosität für die Erforschung des Baues von kolloiden

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Januar 1939

Zu beziehen durch jede Buchhandlung!

Lösungen. — **Hoffmann, K.** (Leipzig), Elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Kolloidpartikeln bei hohen Feldstärken. — **Wannow, H. A.** (Leipzig), Über eine Methode zur Koagulationsbestimmung. — **Moll, W. L. H.** (Dortmund), Untersuchungen über die Quellung und Löslichkeit hochmolekularer Stoffe. — **Erbring, H.,** und **K. Wenstöp** (Gullaug, Norwegen; z. Zt. Leipzig), Untersuchungen über die Stabilität von Organosolen.

Dieser Verhandlungsbericht der XII. Tagung der Kolloid-Gesellschaft, die im September 1938 in Stuttgart stattfand, enthält neben den zahlreichen Referaten und zahlreichen zum Teil farbigen Abbildungen auch die Diskussionbemerkungen.

Die Namen der Vortragenden lassen das hohe wissenschaftliche Niveau des Gebotenen erkennen und machen das große Interesse, das der Stuttgarter Tagung entgegengebracht wurde, verständlich. Es steht außer Zweifel, daß der Verhandlungsbericht weit über den Kreis der Teilnehmer hinaus starke Beachtung finden wird, weil maßgebende Männer der Wissenschaft über ihre neuesten Forschungergebnisse und Erkenntnisse zu dem Thema berichteten. — Die vielen Einzelvorträge, die sich mit den verschiedensten Problemen der Kolloidchemie befaßten, sind teilweise von so überragender Bedeutung, daß jeder ernstlich an der Kolloidchemie Interessierte sich gern darüber unterrichten wird.

Verhandlungs-Berichte der Kolloid-Gesellschaft

I. Gründungsversammlung in Leipzig 1922. **„Kolloidchemie der Gegenwart."** [„Kolloid-Zeitschr. 31, Heft 5."] 106 Seiten mit 1 Abb. RM 2.—.

II. 2. Hauptversammlung in Jena 1923. [„Kolloid-Zeitschr. 33, Heft 5."] RM 3.–.

III. 3. Hauptversammlung in Innsbruck 1924. [„Kolloid-Zeitschr. 36, Heft 5."] RM 3.—.

IV. 4. Hauptversammlung in Nürnberg 1925. **„Experimentelle Methoden der Kolloidchemie."** [„Kolloid-Zeitschr. 37, Heft 5."] 92 Seiten mit 100 Abb. RM 4.— (vergriffen).

V. 5. Hauptversammlung in Düsseldorf 1926. **„Säurewirkung und Wasserstoffionenkonzentration in der reinen und angewandten Kolloidchemie."** [„Kolloid-Zeitschr. 40, Heft 3."] 128 Seiten mit 72 Abb. RM 6.— (vergriffen).

VI. 6. Hauptversammlung in Essen 1927. **„Brown'sche Bewegung und nicht flüssige disperse Systeme."** I. Aerosole. — II. Feste disperse Systeme. [„Kolloid-Zeitschr. 42, Heft 3."] 112 Seiten mit 95 Abb. RM 6.—.

VII. 7. Hauptversammlung in Hamburg 1928. **„Gallerten und Gele"** in allgemein kolloidchemischer, biologischer und technischer Hinsicht. [„Kolloid-Zeitschr. 46, Heft 4."] 128 Seiten mit 56 Abb. und 2 Tafeln. RM 8.—.

VIII. 8. Hauptversammlung in Frankfurt a. M. 1930. **„Organische Chemie und Kolloidchemie."** [Kolloid-Zeitschr. 53, Heft 1."] 124 Seiten mit 65 Abb. und 1 Tafel. RM 8.—.

IX. 9. Hauptversammlung in Mainz 1932. **„Filme und Fäden"** in physikalisch-chemischer, medizinisch-biologischer und technischer Bedeutung. [„Kolloid-Zeitschr. 61, Heft 2."] 184 Seiten mit 134 Abb. Kart. RM 12.—.

X. 10. Hauptversammlung in Hannover 1934. **„Röntgenoskopie und Elektronoskopie"** von dispersen Systemen, Fäden, Filmen und Grenzschichten. [„Kolloid-Zeitschr. 69, Heft 3."] 137 Seiten mit 139 Abb. Kart. RM 9.—.

XI. 11. Hauptversammlung in Dresden 1936. **„Angewandte Kolloidchemie."** [„Kolloid-Zeitschr. 77, Heft 3."] 128 Seiten mit 89 Abb. Kart. RM 8.—.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

für die Desorption. x_a und x_d bedeuten dabei die Entfernung der Konzentrationsstufe vom Anfangsquerschnitt zur Zeit t, wenn diese Stufe senkrecht und scharf abgekantet wäre. Bei Konzentrationskurven, die sich in gleichbleibender Gestalt durch die Schicht hindurchschieben, bleibt der Schnittpunkt der gedachten senkrechten Stufe mit der tatsächlichen immer bei derselben Konzentration $c = c_q$ liegen. Bei Konzentrationskurven, die zur Mittellinie symmetrisch liegen, fällt dieser Schnittpunkt in den Halbwertspunkt: $c_q = c_{50}$.

Für die fast symmetrischen Adsorptionskurven ist daher die Gültigkeit des Verschiebungsgesetzes (2d) selbstverständlich. Bei den Desorptionskurven sollte man sie jedoch gar nicht erwarten. Hier brauchte der oben erwähnte Schnittpunkt nicht einmal bei derselben Konzentration liegen zu bleiben, sondern könnte bei fortschreitender Deformation der Kurven einen ziemlich breiten Konzentrationsbereich durchwandern. Daß auch hier die Beziehung (2d) in guter Näherung gilt, bedeutet eine wichtige und unerwartete Vereinfachung.

Die Gl. (2d) beruht auf demselben Ansatz wie die Resistenzzeitgleichung (1d) von W. Mecklenburg. Die mathematische Fiktion der „toten Schicht" h ist aber hierbei dank der festgestellten Eigenschaften des Halbwertspunktes nicht nötig. W. Mecklenburg wählt als Bezugspunkt seiner RZ, wie schon erwähnt, den ersten nachweisbaren Durchbruch des adsorbierbaren Gases. Diese Definition führt offenbar nur dann zu brauchbaren Ergebnissen, wenn die Konzentrationsstufe auf ihrem Wege durch die Schicht ihre Gestalt im wesentlichen beibehält, also bei der Adsorption und kleinen Strömungsgeschwindigkeiten. Deshalb bestätigen die Messungen von P. Kubelka, a. a. O., und von N. Schilow und Mitarbeitern, a. a. O., die Resistenzzeit-Gleichung recht gut. Bei unseren Desorptionskurven wäre das Mecklenburg'sche Verfahren jedoch unmöglich.

2. Ein empirisches Gesetz für den Verlauf der Desorption.

Trägt man die Durchbruchskurven der Desorption in der Form log c/c_0 gegen t auf, so erhält man gerade Linien. Trägt man sie gegen $\mathfrak{v}/L \cdot t$ auf, so werden diese Geraden weitgehend parallel, und bringt man die Halbwertspunkte zur Deckung, so fallen alle Geraden angenähert zusammen. Dies ist für die Messungen von KA hinter dem Endquerschnitt aus Fig. 32 zu entnehmen. Für die Messungen an SiE gilt dasselbe. Die an den Zapfstellen erhaltenen Kurven von KA sind in Fig. 33 in der Form log c/c_0 gegen $t—t_{50}$ aufgetragen.

Dieser Befund zeigt an, daß man die Durchbruchskurven der Desorption in erster Näherung durch die Formel

$$c/c_0 = {}^1/_2 \cdot e^{-k_d \cdot \frac{\mathfrak{v}}{L}(t-t_{50})} \qquad (3\,d)$$

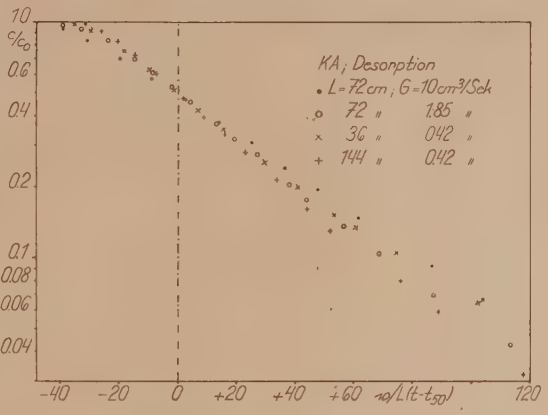


Fig. 32. Die in den Fig. 24 und 26 dargestellten Durchbruchskurven der Desorption von KA, umgezeichnet auf logarithmischen Maßstab in c/c_0 und auf das reduzierte Zeitmaß $\mathfrak{v}/L$ $(t—t_{50})$.

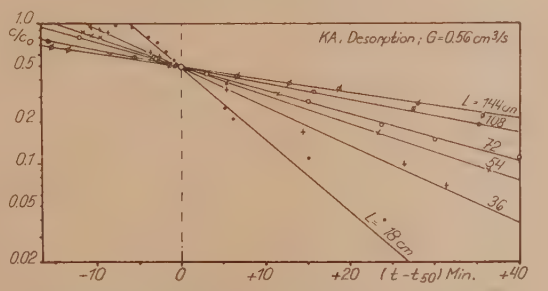


Fig. 33. Die Gültigkeit des aus der Fig. 32 folgenden e-Gesetzes bei den in Fig. 29 dargestellten Durchbruchskurven der Desorption von KA.

darstellen kann[59]). Die numerischen Werte für k_d, aus den Diagrammen empirisch bestimmt, sind in Tabelle XI und XII, Spalte 5, angegeben.

Tabelle XI. Desorptionskurven von KA.

G cm³/sec	$\mathfrak{v}$ cm/sec	L cm	t_{50} sec	k_d sec^{-1}
Messungen hinter dem Endquerschnitt				
0,42	1,05	36	1590	0,034
0,42	1,05	144	6370	0,040
1,85	4,63	72	650	0,036
10,0	25,0	72	115	0,032
Messungen an Zapfstellen				
0,56	1,40	18	710	0,028
0,56	1,40	36	1420	0,028
0,56	1,40	54	2080	0,030
0,56	1,40	72	2690	0,035
0,56	1,40	108	4060	0,036
0,56	1,40	144	5650	0,038

[59]) Diese Formel gilt natürlich nur für den Konzentrationsabfall, d. h. für $k \cdot \mathfrak{v}/L$ $(t_{50}—t) \leqslant \ln 2$, nicht mehr für das anschließende Sättigungsgebiet.

Tabelle XII. Desorptionskurven von SiE.

G cm³/sec	v cm/sec	L cm	t_{50} sec	k_d sec^{-1}
Messungen hinter dem Endquerschnitt				
0,43	1,07	72	3000	0,037
1,85	4,63	72	650	0,030
10,0	25,0	72	100	0,027

Zwar nimmt k_d mit steigender Schichtlänge ein wenig zu und mit steigender Strömungsgeschwindigkeit ein wenig ab, doch sind diese Änderungen, verglichen mit den großen Schichtlängen- und Geschwindigkeitsbereichen in erster Näherung zu vernachlässigen. Man kann also schreiben:

$$c/c_0 = {}^1/_2 \cdot e^{-k_d \cdot v \left(\frac{t}{x} - \frac{t_{50}}{x}\right)},$$

worin für die Schichtlänge L die Variable x gesetzt ist, und mit $t_{50}/x = u_{50}$:

$$c/c_0 = {}^1/_2 \cdot e^{-k_d \cdot v \left(\frac{t}{x} - \frac{1}{u_{50}}\right)}, \qquad (4\,d)$$

wobei für u_{50} Gl. (2d) gilt.

Um die Leistungsfähigkeit dieser Formel zu prüfen, wurden die an den Zapfstellen gemessenen Desorptionskurven mit den Werten:

$$u_{50} = 0{,}026 \text{ ccm/sec}$$
$$v = G/F = 1{,}40 \text{ cm/sec}$$

und dem aus Tabelle XI entnommenen Mittelwert

$$k_d = 0{,}034$$

zurückgerechnet. Gl. (4d) reduziert sich mit diesen numerischen Daten auf die einfache Form:

$$c/c_0 = 3{,}1 \cdot e^{-0{,}0475 \,\cdot\, t/x}.$$

Sie liefert die in Fig. 29 gestrichelt gezeichneten Durchbruchskurven der Desorption und ergibt, wenn man t jeweils konstant hält, die in Fig. 30 gestrichelt gezeichneten Konzentrationskurven. Die Übereinstimmung mit den gemessenen Kurven ist sehr befriedigend, besonders wenn man bedenkt, daß die berechneten Halbwertspunkte sich nicht genau mit den gemessenen decken, wie Fig. 31 zeigt. Der in Tabelle XI auftretende Gang der k_d-Werte mit der Schichtlänge fällt praktisch nicht ins Gewicht.

Die gesamte Desorption wird also von einer einzigen Konstanten k_d beherrscht.

Es ist nicht anzunehmen, daß die gefundene Beziehung eine spezielle Eigenschaft der benutzten Stoffe und Versuchsumstände darstellt. Zum Beispiel gilt sie ebenfalls für die untersuchten 3proz. und 30proz. CO_2—N_2-Gemische und für CO_2—H_2-Gemische. In Anbetracht des großen untersuchten Geschwindigkeits- und Schichtlängenbereichs dürfte die Beziehung (4d) eine allgemeine Eigenschaft der isothermen Desorption mit strömenden Gasen darstellen.

3. Dasselbe Gesetz für die Adsorption bei großen Strömungsgeschwindigkeiten.

Mit steigender Strömungsgeschwindigkeit werden die Adsorptionskurven immer unsymmetrischer und in ihrem ganzen Charakter den Desorptionskurven immer ähnlicher (Fig. 24 und 25). Es liegt daher die Vermutung nahe, daß sie sich mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit auch einem exponentiellen Gesetz nach Art der Gl. (4d) annähern, das in diesem Falle die Form

$$c/c_0 = 1 - {}^1/_2 \cdot e^{-k_a \cdot v \left(\frac{t}{x} - \frac{1}{u_{50}}\right)} \qquad (5d)$$

annimmt. Dabei braucht k_a natürlich nicht mit k_d in Gl. (4d) identisch zu sein. Die Auftragung der bei $G = 10$ ccm/sec aufgenommenen Adsorptionskurven in der Form $\log(1 - c/c_0)$ gegen t (Fig. 34) zeigt, daß hier die Gl. (5d) formal schon recht gut erfüllt wird. Man erhält daraus für k_a:

KA: $k_a = 0{,}049$; SiE: $k_a = 0{,}030$,

Werte, die in der Größenordnung der oben gefundenen Zahlen für k_d liegen.

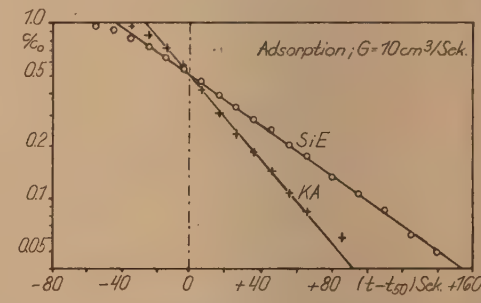


Fig. 34. Die Gültigkeit des empirischen e-Gesetzes bei den Durchbruchskurven der Adsorption mit großen Strömungsgeschwindigkeiten (Fig. 24; $G = 10$ cm³/sec).

IV. Theorie der Sorption mit strömenden Gasen im isothermen Fall.

1. Der Spezialfall kleiner Strömungsgeschwindigkeit.

Die Differentialgleichung der isothermen Sorption mit strömenden Gasen lautet in eindimensionaler Form:

$$\zeta_K \cdot \frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \xi_K \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \cdot \frac{\partial c}{\partial x} - \gamma \cdot \frac{\partial n}{\partial t}. \qquad (6d)^{60})$$

$\zeta_K \cdot \frac{\partial c}{\partial t}$ bedeutet die sekundliche Zunahme der Gasmenge, die sich in der Schüttvolumeneinheit im Kornzwischenraum befindet. Diese Zunahme wird verursacht durch die Längsdiffusion $D \cdot \xi_K \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$, durch die Strömung: $-v \cdot \frac{\partial c}{\partial x}$ und durch die Entleerung der Adsorbenskörner $-\gamma \cdot \frac{\partial n}{\partial t}$.

60) Vgl. Chemie-Ingenieur III/1 Artikel Damköhler, S. 423 Gl. (139b), freilich fehlt dort der Faktor ζ_K.

Die Veränderlichkeit der Strömung und der Konzentration über den Rohrquerschnitt und die Querdiffusion sind vernachlässigt.

Gl. (6d) enthält zwei Unbekannte: $c\,(x, t)$ und $n\,(x, t)$. Zur Lösung ist also noch eine zweite Beziehung zwischen der jeweiligen Außenkonzentration c und der zugehörigen, in den Körnern adsorbierten Menge n nötig. Als diese zweite Beziehung werde zunächst einmal der Einfachheit halber das Adsorptionsgleichgewicht angenommen. Man denke sich dazu die Strömungsgeschwindigkeit so klein, daß sich die Konzentration in den Kanälen zwischen den Körnern nur langsam ändert, und zwar so langsam, daß die Konzentration im Korninnern sich mit der jeweils herrschenden Außenkonzentration ausgleichen kann. Dann befinden sich die Adsorbenskörner dauernd im Gleichgewicht und man kann in (6d)

$$\gamma \cdot \frac{\partial n}{\partial t} = \gamma \cdot \frac{dn_G}{dt} = \gamma \cdot \frac{dn_G}{dc} \cdot \frac{\partial c}{\partial t} \qquad (7d)$$

einsetzen, worin $\frac{dn_G}{dt}$ die Neigung der Isotherme bei der Konzentration c und der Versuchstemperatur bedeutet. Damit wird aus Gl. (6d)

$$\left(\zeta_K + \gamma \cdot \frac{dn_G}{dc}\right) \cdot \frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \xi_K \cdot \frac{\partial^2 c}{dx^2} - v \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \qquad (8d)$$

Hierin kommt die eigentliche Sorptionsgeschwindigkeit natürlich nicht mehr vor, der Konzentrationsverlauf hängt allein von der Strömung und von der Längsdiffusion ab.

Bei den hier untersuchten guten Adsorbentien kann der Anteil ζ_K des Gases im Kornzwischenraum gegenüber dem adsorbierten Anteil $\gamma \cdot \frac{dn_G}{dc}$ vernachlässigt werden, so daß Gl. (8d) in

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D \cdot \xi_K}{\gamma \cdot \frac{dn_G}{dc}} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{v}{\gamma \cdot \frac{dn_G}{dc}} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \qquad (9d)$$

übergeht.

Wir betrachten zur Durchführung der Rechnung die Isotherme als geradlinig, also $\frac{dn_G}{dc}$ als unabhängig von c. Nachträglich werden wir dann feststellen, welchen Einfluß die tatsächlich vorhandene geringe Veränderlichkeit von $\frac{dn_G}{dc}$ (siehe Isotherme Fig. 12 und 13) auf das Ergebnis ausübt. Wir setzen also die Koeffizienten in (9d) konstant und erhalten

$$\frac{\partial c}{\partial t} = H \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - K \cdot \frac{\partial c}{\partial x}. \qquad (10d)$$

Die Anfangs- und Randbedingungen lauten:

	Adsorption	Desorption
für $t = 0;\ x > 0$:	$c = 0$	$c = c_0$
für $x = 0;\ t$ bel.:	$c = c_0$	$c = 0$

Weiterhin nehmen wir die Schicht als unendlich lang an; die Messungen zeigten ja, daß die Durchbruchskurven unabhängig davon sind, ob man sie hinter dem Endquerschnitt oder in einem beliebigen Querschnitt innerhalb der Schicht aufnimmt.

Für die Rechnung vereinfacht sich Gl. (10d) wesentlich durch die Substitution

$$c = c^* \cdot e^{\frac{K}{2H} x - \frac{K^2}{2H} t}. \qquad (11d)^{61})$$

Es wird dann

$$\frac{\partial c^*}{\partial t} = H \cdot \frac{\partial^2 c^*}{\partial x^2} \qquad (12d)$$

mit den gemäß (11d) veränderten Grenzbedingungen für c^*. Diese Gleichung ist nach den üblichen Methoden lösbar — Erfüllung der Anfangsbedingung durch ein Quellenintegral und der Randbedingung bei $x = 0$ durch Überlagerung zweier Lösungen für die positive und negative x-Achse. Die Lösung lautet für die Adsorption

$$c/c_0 = \frac{1}{2}\left[2 - \psi\left(\frac{x + Kt}{2\sqrt{Ht}}\right) - \psi\left(\frac{x - Kt}{2\sqrt{Ht}}\right)\right] \qquad (13d)$$

und für die Desorption:

$$c/c_0 = \frac{1}{2}\left[\psi\left(\frac{x + Kt}{2\sqrt{Ht}}\right) + \psi\left(\frac{x - Kt}{2\sqrt{Ht}}\right)\right], \qquad (14d)$$

worin

$$\psi\,(Z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^Z e^{-\xi^2} d\xi$$

das Gauß'sche Fehler-Integral bedeutet. Die erste ψ-Funktion mit $x + Kt$ spielt nur im ersten Anfang der Schicht eine Rolle, da $\psi\,(3)$ schon praktisch gleich 1 ist. Weiter im Innern kann man sie gleich 1 setzen, und man erhält dann für die Adsorption

$$c/c_0 = \frac{1}{2}\left[1 - \psi\left(\frac{x - Kt}{2\sqrt{Ht}}\right)\right] \qquad (15d)$$

und für die Desorption

$$c/c_0 = \frac{1}{2}\left[1 + \psi\left(\frac{x - Kt}{2\sqrt{Ht}}\right)\right]. \qquad (16d)$$

Diese Formeln haben nun eine durchaus konkrete physikalische Bedeutung. Für die einfache Diffusion von einer scharfen, senkrechten Konzentrationsstufe aus ($c = 0$ für $x > 0$; $c = c_0$ für $x = 0$ bei $t = 0$) gilt nämlich

$$c/c_0 = \frac{1}{2}\left[1 - \psi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right]. \qquad (17d)^{62})$$

Ein Vergleich dieser Formel mit den obigen zeigt, daß sich dort nach Abklingen der Anlaufvorgänge Diffusion und Strömung einfach überlagern, ohne sich gegenseitig zu stören. Die Diffusion bildet ihre zum Halbwertspunkt $c/c_0 = 1/2$

[61]) Vgl. z. B. Riemann-Weber, II. Teil, 8. Auflage (1935), 605f.

[62]) Vgl. Riemann-Weber, a. a. O., S. 536f.

symmetrisch liegenden Konzentrationskurven aus wie im Ruhezustand, und die Strömung schiebt den Halbwertspunkt mit der Geschwindigkeit K durch die Schicht. K hat also dieselbe Bedeutung wie die schon früher eingeführte Geschwindigkeit u_{50}. Die aus (9d) und (10d) folgende Definitionsgleichung für K:

$$K = \frac{\mathfrak{v}}{\gamma \cdot \frac{dn_G}{dc}}$$

wird nach Einsetzen von $\mathfrak{v} = G/F$ und $\frac{dn_G}{dc} = n_0/c_0$ (n_0/c_0 bedeutet bei schwach gekrümmter Isotherme einen Mittelwert für $\frac{dn_G}{dc}$) auch tatsächlich mit der Gleichung (2d) für u_{50} identisch. Dieses Verschiebungsgesetz ist hier selbstverständlich, da die Durchbruchskurven nach (15d) und (16d) symmetrisch zum Halbwertspunkt liegen.

Es fragt sich nun, wieweit die Voraussetzung der Theorie, daß die Sorptionsgeschwindigkeit groß sein soll gegenüber der Strömungsgeschwindigkeit, in unseren Versuchen erfüllt ist. Nach der Form der gefundenen Gleichungen und Kurven zu urteilen, könnte das nur bei der Adsorption mit kleinen Strömungsgeschwindigkeiten zutreffen. Wir prüften daher Formel (15d) an diesen Adsorptionskurven — für KA in Tabelle XIII, für SiE in Tabelle XIV — und zwar in folgender Weise: mittels Gl. (15d) wurden mit $K = u_{50}$ aus verschiedenen gemessenen Adsorptionskurven die Werte von $\sqrt{H}$ bei verschiedenen Konzentrationen c/c_0 empirisch bestimmt und in Tabelle XIII unter a), b), c) und d) zusammengestellt. Andererseits wurde aus der Definitionsgleichung

$$H = \frac{D \cdot \xi_K}{\gamma \cdot \frac{dn_G}{dc}} \qquad (18d)$$

Tabelle XIII. Adsorptionskurven von KA.

c/c_0	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9
a) $G = 0{,}42$ cm³/sec; $L = 36$ cm; $u_{50} = 0{,}022$ cm/sec Fig. 26					
$\sqrt{H}$ empirisch	0,021	0,023	0,023	0,025	0,030
$\sqrt{H}$ ber. n. (18d)	0,022	—	—	—	0,031
b) $L = 72$ cm (sonst wie oben)					
$\sqrt{H}$ empirisch	0,018	0,021	0,019	0,021	0,025
c) $L = 144$ cm (sonst wie oben)					
$\sqrt{H}$ empirisch	0,016	0,018	0,018	0,021	0,024
d) $G = 1{,}85$ cm³/sec; $L = 72$ cm; $u_{50} = 0{,}098$ cm/sec Fig. 24					
$\sqrt{H}$ empirisch	0,115	0,121	0,119	0,153	0,178

Tabelle XIV. Adsorptionskurven von SiE.
$G = 0{,}43$ cm³/sec; $L = 72$ cm; $u_{50} = 0{,}023$ cm/sec. Fig. 25

c/c_0	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9
$\sqrt{H}$ empirisch	0,065	0,070	0,075	0,071	0,076
$\sqrt{H}$ ber. n. (18d)	0,017	—	—	—	0,022

$\sqrt{H}$ absolut berechnet. Der Diffusionskoeffizient D von CO_2 in N_2 ist nach Landolt-Börnstein 0,14 qcm/sec bei 0° C und 760 mm. Für ξ_K wurde die Näherungsformel $\xi_K = 1-(\gamma/s)^{2/3}$ benutzt (s. S. 296). $\frac{dn_G}{dc}$ wurde aus der Reingas-Isotherme bei $p = 90$ mm Hg und bei $p = 20$ mm Hg entnommen (Fig. 18) und die berechneten $\sqrt{H}$-Werte unter $c/c_0 = 0{,}9$ bzw. 0,2 eingetragen.

Die numerische Auswertung zeigt folgendes: bei KA und der kleinsten untersuchten Strömungsgeschwindigkeit (Tabelle XIIIa, b, c) liegen die empirischen $\sqrt{H}$-Werte für alle Schichtlängen in dem Bereich der berechneten. Die kleinen Abweichungen können zum Teil auf die Ungenauigkeit in der Bestimmung des freien Querschnitts ξ_K zurückgeführt werden. Das Anwachsen der empirischen $\sqrt{H}$-Werte mit steigendem c/c_0 wird ebenfalls durch die berechneten bestätigt. Es liegt einfach daran, daß die Isotherme von KA nicht streng linear ist, sondern daß $\frac{dn_G}{dc}$ mit steigender Beladung abnimmt (Fig. 18). Eine geringe Krümmung der Isotherme bewirkt also nur eine kleine Unsymmetrie der Adsorptionskurven.

Für diese Strömungsgeschwindigkeit ist somit bei KA die Voraussetzung der Theorie offenbar noch erfüllt. Für eine etwa 4mal größere Geschwindigkeit gilt sie allerdings schon nicht mehr (Tabelle XIIId). Man müßte hierbei etwa den sechzehnfachen Diffusionskoeffizienten einsetzen, wenn man die empirischen $\sqrt{H}$-Werte nach Gl. (18d) berechnen wollte. Hier wirkt also die eigentliche Sorptionsgeschwindigkeit schon wesentlich an der Gestaltung der Durchbruchskurven mit.

Beim SiE gilt die Theorie auch bei der kleinsten Strömungsgeschwindigkeit schon nicht mehr (Tabelle XIV), was ja bei der geringeren Sorptionsgeschwindigkeit dieses Stoffes nicht verwunderlich ist.

Es sind nun mit Gl. (15d) noch die an den Zapfstellen gemessenen Adsorptionskurven mit $u_{50} = 0{,}026$ cm/sec und $\sqrt{H} = 0{,}025$ berechnet worden und in Fig. 29 gestrichelt eingetragen. Dabei wurden die Halbwertspunkte der berechneten Kurven nachträglich mit den gemessenen zur Deckung gebracht,

um einen besseren Vergleich zu ermöglichen (wieweit die berechneten und gemessenen Halbwertspunkte auseinanderliegen, zeigen die darunter gezeichneten Desorptionskurven). Die Übereinstimmung ist mit Ausnahme der ersten Kurven befriedigend. Lediglich bei angehender Sättigung, etwa oberhalb $c/c_0 = 0{,}8$, macht sich die Sorptionsgeschwindigkeit bemerkbar, die in diesem Gebiet natürlich sehr stark abnimmt. Die ersten beiden Kurven verlaufen jedoch im ganzen flacher als die Theorie ergibt. Dies mag daran liegen, daß hier die Sorptionsgeschwindigkeit schon auf den ganzen Verlauf der Kurve verflachend einwirkt. Es ist ja nicht zu erwarten, daß Gl. (13d) den tatsächlichen Anlaufvorgang wiederzugeben vermag; denn bei der ersten Verflachung der anfänglich senkrechten Konzentrationsstufe spielt natürlich auch die Sorptionsgeschwindigkeit eine Rolle.

Immerhin berechtigt die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment bei größeren Schichtlängen zu dem Schluß, daß Gl. (15d) das Grenzgesetz darstellt, dem die Adsorption aus strömenden Gasen im isothermen Fall mit wachsender Schichtlänge zustrebt. Dieses Grenzgesetz wird um so früher erreicht, je kleiner die Strömungsgeschwindigkeit und je größer die Sorptionsgeschwindigkeit ist.

2. Allgemeine Lösung der Differentialgleichung[63])

Wie die Diskussion am Schluß des vorigen Abschnitts zeigt, ist es im allgemeinen nicht zulässig, zwischen der Außenkonzentration und dem Korninnern Adsorptionsgleichgewicht anzunehmen. Im allgemeinen Fall gewinnen wir die zweite Beziehung, die zur Lösung von Gl. (6d) nötig ist, aus der Theorie der statischen Messungen mit Reingas. Wir hatten uns dort den Gastransport im Korninnern als homogene Diffusion vorgestellt und mit diesem Bild quantitative Übereinstimmung erzielt. Es liegt daher nahe, diese Vorstellung auch hier zu verwenden, also für den Transport des adsorbierbaren Gases im Korninnern einen Diffusionskoeffizienten D_i anzusetzen. Bei der Rechnung besteht jedoch hier ein wesentlicher Unterschied gegen früher: dort blieb der Außendruck während der ganzen Sorption konstant, während sich hier die Außenkonzentration zeitlich ändert. Deshalb erhält man jetzt an Stelle von Gl. (8a) für die Adsorption eines einzelnen kugelförmigen Kornes

$$\frac{1}{Z}\cdot n(x;t) = A\cdot\frac{4}{3}\pi R^3\cdot\left\{c(x;t) - \frac{6}{\pi^2}\cdot\sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{1}{\nu^2}\cdot\int_0^t e^{-k^2\nu^2(t-\vartheta)}\,\frac{\partial c(x;\vartheta)}{\partial\vartheta}\,d\vartheta\right\} \qquad (19\,d)^{64})$$

mit $k^2 = \dfrac{\pi^2}{R^2}\cdot\dfrac{D_i}{A}$

Differenziert man diese Beziehung nach t und beachtet, daß $4/3\,\pi R^3\cdot Z$ das Eigenvolumen der Adsorbenskörner in der Schüttvolumeneinheit bedeutet: $\dfrac{4}{3}\pi R^3\cdot Z = 1-\zeta_K$ so ergibt sich

$$\frac{\partial n(x;t)}{\partial t} = A(1-\zeta_K)k^2\cdot\frac{6}{\pi^2}\cdot\sum_{\nu=1}^{\infty}\int_0^t e^{-k^2\nu^2(t-\vartheta)}\,\frac{\partial c}{\partial\vartheta}\,d\vartheta. \qquad (20\,d)$$

Mit diesem Ausdruck für $\dfrac{\partial n}{\partial t}$ wird aus Gl. (6d)

$$\zeta_K\cdot\frac{\partial c}{\partial t} = D\cdot\xi_K\cdot\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v\cdot\frac{\partial c}{\partial x} - A(1-\zeta_K)\cdot k^2\cdot\frac{6}{\pi^2}\cdot\sum_{\nu=1}^{\infty}\int_0^t e^{-k^2\nu^2(t-\vartheta)}\,\frac{\partial c}{\partial\vartheta}\,d\vartheta \qquad (21\,d)$$

eine Beziehung, die in derselben Form auch für die Desorption gilt. Nur die Grenzbedingungen sind verschieden:

	Adsorption	Desorption
$t = 0;\ x > 0$:	$c = 0$	$c = c_0$
$x = 0;\ t \geqslant 0$:	$c = c_0$	$c = 0$
$x = \infty;\ 0 < t < \infty$:	$c = 0$	$c = c_0$

Wir führen nun dimensionslose Veränderliche: $\chi = \dfrac{x}{L}$ und $\tau = k^2\cdot t$ ein. Dadurch erhält Gl. (21d) die Gestalt

$$k^2\cdot\zeta_K\frac{\partial c}{\partial\tau} = \frac{D\cdot\xi_K}{L^2}\cdot\frac{\partial^2 c}{\partial\chi^2} - \frac{v}{L}\cdot\frac{\partial c}{\partial\chi} - A(1-\zeta_K)\cdot k^2\cdot\frac{6}{\pi^2}\sum_{\nu=1}^{\infty}\int_0^{\tau} e^{-\nu^2(\tau-\vartheta)}\,\frac{\partial c}{\partial\vartheta}\,d\vartheta. \qquad (22\,d)$$

[63]) In dem folgenden Abschnitt werden die Rechnungen nur angedeutet und hauptsächlich die Ergebnisse allgemeiner Art herausgestellt. Der vollständige Lösungsgang zusammen mit anderen theoretischen Überlegungen wird demnächst als selbständige Arbeit veröffentlicht werden.

[64]) Diese Beziehung läßt sich mit den Rechenmethoden der Wärmeleitung mit zeitlich veränderlichen Randbedingungen ableiten, die z. B. in Riemann-Weber, II. Teil, 8. Auflage (1935), 557f., dargestellt sind.

In dieser Form sieht das Problem recht unhandlich aus. Es läßt sich jedoch überraschend einfach lösen, d. h. auf die numerische Auswertung eines Integrals zurückführen. Der Kunstgriff, der dies leistet, ist die Laplace-Transformation[65]). Sie ordnet der Funktion $c(\chi;\tau)$ eine neue Funktion:

$$c(\chi;s) = \int_0^\infty e^{-s\cdot\tau}\cdot c(\chi;\tau)\,d\tau \qquad (23d)$$

zu.

Wendet man diese Transformation auf obige Gl. (22d) an, so erhält man eine gewöhnliche Differentialgleichung zweiter Ordnung mit konstanten Koeffizienten für $c(\chi)$, in der s nur noch als Parameter auftritt. Diese Gleichung liefert unter Berücksichtigung der ebenfalls transformierten Grenzbedingungen die Lösungen

$$\frac{c(\chi;s)}{c_0} = \frac{1}{s}\cdot e^{-\frac{\beta}{2}\chi}\cdot\cos\left(\sqrt{\alpha\beta s\left(1+\gamma\cdot\frac{6}{\pi^2}\cdot\sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{1}{\nu^2+s}\right)}\cdot\chi\right) \qquad (24d)$$

für die Adsorption und

$$\frac{c(\chi;s)}{c_0} = \frac{1}{s}\left\{1-e^{-\frac{\beta}{2}\chi}\cdot\cos\left(\sqrt{\alpha\beta s\left(1+\gamma\cdot\frac{6}{\pi^2}\cdot\sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{1}{\nu^2+s}\right)}\cdot\chi\right)\right\} \qquad (25d)$$

für die Desorption. α, β und γ sind die dimensionslosen Kenngrößen, die den Vorgang beherrschen:

$$\left.\begin{aligned}
\alpha &= k^2\cdot\frac{\zeta_K\cdot L}{\mathfrak{v}} = \frac{D_i}{A}\cdot\frac{\pi^2}{R^2}\cdot\frac{\zeta_K\cdot L}{\mathfrak{v}} \\
&= \frac{\text{Sorptionsgeschwindigkeit}}{\text{Strömungsgeschwindigkeit}} \\
\beta &= \frac{\mathfrak{v}\cdot L}{D\cdot\xi_K} = \frac{\text{Strömungsgeschwindigkeit}}{\text{Längsdiffusion}} \\
\alpha\cdot\beta &= \frac{k^2\cdot\zeta_K L^2}{D\cdot\xi_K} = \frac{\text{Sorptionsgeschwindigkeit}}{\text{Längsdiffusion}} \\
\gamma &= A\cdot\frac{1-\zeta_K}{\zeta_K} \\
&= \frac{\text{Gasfassungsvermögen des Adsorbens}}{\text{Gasfassungsvermögen d. Kornzwischenraums}}
\end{aligned}\right\} \qquad (26d)$$

Sind die numerischen Werte von α, β, γ bekannt, so kann man aus den Gl. (24d) und (25d) $\frac{c(\chi,s)}{c_0}$ für alle Werte von χ und s berechnen. Die Umkehrung der Laplace-Transformation

$$\frac{c(\chi;\tau)}{c_0} = \frac{1}{2\pi i}\cdot\int_{a-i\infty}^{a+i\infty} e^{s\cdot\tau}\cdot\frac{c(\chi;s)}{c_0}\,ds \qquad (27d)$$

liefert das gesuchte $\frac{c(\chi;\tau)}{c_0}$. Dies ist das oben schon erwähnte Integral, das numerisch ausgewertet werden muß[66]). Das physikalisch wichtigste Ergebnis dieser Rechnung läßt sich jedoch unmittelbar an den Gl. (24d) und (25d) zeigen. Angenommen, die Laplace'sche Umkehr von Gl. (24d) (Adsorption) sei

$$\frac{c(\chi;\tau)}{c_0} = F(\chi;\tau),$$

dann ist diejenige von (25d)[67]) (Desorption)

$$\frac{c(\chi;\tau)}{c_0} = 1-F(\chi;\tau),$$

d. h. also, die Durchbruchskurven bei der Ad- und Desorption sollen sich gegenseitig zu 1 ergänzen, vorausgesetzt, daß die numerischen Werte von α, β, γ jeweils dieselben sind. Nun war es gerade das überraschendste Ergebnis der Messungen, daß die Durchbruchskurven sich durchaus nicht zu 1 ergänzen, sondern daß sie bei der Desorption sehr viel weiter auseinander gezogen sind als bei der Adsorption (s. z. B. Fig. 29). Da nun die Schichtlänge L und die Strömungsgeschwindigkeit $\mathfrak{v}$ bei Ad- und Desorption dieselben blieben, und da auch der Koeffizient der Längsdiffusion D in beiden Fällen als gleich angesehen werden muß, so bleibt nur eine Möglichkeit: der Koeffizient D_i muß bei der Desorption erheblich kleiner sein als bei der Adsorption (etwa um eine Größenordnung). Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß in D_i unter Umständen auch noch die Adsorptionsgeschwindigkeit an der Oberfläche enthalten ist (freilich brauchte sie bisher nicht berücksichtigt zu werden, da sie als groß gegenüber der Transportgeschwindigkeit angenommen werden mußte). Bei den statischen Versuchen mit Reingas wurde eine solche Verschiedenheit nicht festgestellt (s. z. B. Fig. 7). Die auf S. 303 geschilderten Experimente zeigen, daß auch kein vielleicht zufälliger Nebeneffekt für diesen Unterschied verantwortlich gemacht werden kann. Nach allen experimentellen und theoretischen Ergebnissen kommen wir somit zu folgendem Schluß: die Verzögerung der Desorption gegenüber der Adsorption wird

[65]) Über die Anwendung der Laplace-Transformation zur Lösung von Integro-Differentialgleichungen siehe G. Doetsch, Theorie und Anwendung der Laplace-Transformation (Berlin 1937).

[66]) Diese Lösung von (22d) ist ebenso exakt wie die Lösung anderer Differentialgleichungen mit Kugel- oder Zylinderfunktionen. Der einzige Unterschied ist der, daß jene Funktionen schon tabelliert vorliegen, während man sich das Integral (27d) selbst ausrechnen muß.

[67]) Die Umkehr von $1/s$ ist gleich 1, wie man anhand von (23d) leicht verifiziert.

durch die Gegenwart des Trägergases hervorgerufen. In welcher Art und Weise das Trägergas dabei wirkt, ob es vielleicht den Transport des Adsorbats durch die Makro- und Mikroporen der Körner bei der Ad- und Desorption verschieden beeinflußt, oder ob es gar die adsorbierten Moleküle auf der inneren Oberfläche zurückhält, kann vorläufig noch nicht entschieden werden. Die Frage ist jedoch so bedeutungsvoll und auch technisch wichtig, daß weitere Untersuchungen darüber angestellt werden sollen[68]).

3. Zusammenfassende Darstellung der dynamischen Sorption.

Wenn auch die numerischen Berechnungen noch nicht so weit durchgeführt sind, um ein endgültiges Urteil zu ermöglichen, so läßt sich doch schon jetzt an Hand der experimentellen und theoretischen Ergebnisse in groben Umrissen ein Bild der Gesamterscheinung entwerfen:

Bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten sind die Durchbruchskurven S-förmig und fast symmetrisch. Sie ändern ihre Gestalt nur wenig beim Durchschreiten der Schicht. Die noch vorhandenen kleinen Änderungen sind auf die Längsdiffusion zurückzuführen; die Sorptionsgeschwindigkeit hat keinen Einfluß, da sich das Adsorbens dauernd im Gleichgewicht befindet. Eine Ausnahme macht nur der erste Anfang der Schicht, die „Anlaufzone"; hier wirkt auch die Sorptionsgeschwindigkeit an der Verflachung der Durchbruchskurven mit. In unseren Versuchen haben wir nur bei der Adsorption das Gebiet der S-förmigen Durchbruchskurven erreicht, bei der Desorption liegt es wegen der geringen Desorptionsgeschwindigkeit bei extrem langsamer Strömung.

Bei mittleren und hohen Strömungsgeschwindigkeiten wird der Anlaufvorgang nach größeren Schichtlängen hin auseinandergezogen. Charakteristisch ist in diesem Gebiet die starke Verbreiterung der Durchbruchskurven beim Fortschreiten längs der Schicht. Diese Verflachung wird durch die Wirkung der Sorptionsgeschwindigkeit hervorgerufen. Sie dauert so lange an, bis sich die Konzentration in den Kornzwischenräumen trotz der großen Strömungsgeschwindigkeit nur noch so langsam ändert, daß das Korninnere immer im Adsorptionsgleichgewicht folgen kann. Ist diese Verbreiterung erreicht, so arbeitet wieder nur noch die Längsdiffusion an der weiteren Verflachung. Es gelten dann wieder die Gl. (15d) und (16d), und wenn die Schicht lang genug ist, nimmt die Durchbruchskurve am Ende wieder S-förmige und fast symmetrische Gestalt an. Auch dieses Gebiet der extrem langen Schichten haben wir in unseren Versuchen nicht erreicht.

Die numerische Auswertung der allgemeinen Lösung (27d) des Problems dürfte dieses Bild im großen und ganzen bestätigen. Die empirischen Gleichungen (2d), (3d) und (5d) werden sich dabei wahrscheinlich als Näherungsbeziehungen ergeben.

Zusammenfassung.

1. Bei der Untersuchung der inneren Struktur verschiedener körniger Aktivkohlen wurden die Ergebnisse anderer Autoren bestätigt: Der Gesamthohlraum der aktiven Kohlen gliedert sich in zwei Porensysteme, ein Makroporensystem mit etwa 10^{-4} cm mittlerem Hohlraumradius und ein Mikroporensystem mit einem mittleren Radius von 10^{-7} cm. Die Mikroporen liefern die adsorbierende Oberfläche, die Makroporen dienen als Zufahrtswege dorthin. Darüber hinaus führte die Kinetik der Adsorption zu der (idealisierten) Vorstellung, die innere Struktur der Kohlekörner sei ein homogenes Kugelhaufwerk. Die Räume zwischen den Kugeln sind dabei mit den Makroporen identisch, während die um einige Größenordnungen kleineren Mikroporen die einzelnen Kugeln durchsetzen.

Dieselben Untersuchungen führten bei den Silikagelen zu dem Schluß, daß sich hier die Poren von der Kornoberfläche aus weitgehend kontinuierlich verengen, also kein Kugelhaufwerk sondern vielmehr ein Adernetzwerk bilden.

Kugelhaufwerk und Adernetzwerk können natürlich nur als Modellstrukturen angesehen werden. In Wirklichkeit kommen sehr viele Zwischenstufen vor, sowohl von seiten der Kohle wie von der der Silikagele.

2. Zur Bestimmung der Sorptionsgeschwindigkeit wurde die Adsorption bei konstantem äußeren Druck vorgenommen (1 mm CO_2 bei 0° C) und die Desorption gegen den äußeren Druck 0. Nimmt man für die Körner Kugelhaufwerkstruktur an, so läßt sich der Verlauf der Sorption als homogene Diffusion im Korninnern berechnen. Es ergibt sich

[68]) Z. B. sind statische Messungen mit Trägergas geplant, da sich bei ihnen ein Unterschied in der Sorptionsgeschwindigkeit bei der Ad- und Desorption am stärksten bemerkbar machen müßte.

$$\left.\begin{array}{ll} \text{für die Adsorption:} & \dfrac{n(t)}{n(\infty)} = \\ \text{für die Desorption:} & \dfrac{n(0)-n(t)}{n(0)} = \end{array}\right\} 1 - \frac{6}{\pi^2} \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu^2}\, e^{-\nu^2 \cdot \tau} \qquad (9a)$$

mit

$$\tau = \frac{\pi^2 \cdot D_i}{R^2 \cdot A} \cdot t.$$

Darin bedeuten $n(t)$ die zur Zeit t adsorbierte Menge, D_i den homogenen Diffusionskoeffizienten des Gases (CO_2) im Korninnern, A die Adsorptionsfähigkeit und R den Radius der als Kugeln gedachten Körner.

Die Meßergebnisse an zwei aktiven Kohlen bestätigen dieses Gesetz sehr gut. Der Diffusionskoeffizient D_i läßt sich bei ihnen durch direkte Durchströmung einzelner Körner größenordnungsmäßig (bis auf den Faktor 2) bestimmen. Bei einer dritten aktiven Kohle und bei den beiden untersuchten Silikagelen wird der Verlauf nach (9a) durch langsamere aktivierte Adsorption gestört. Außerdem sind bei den Silikagelen ja schon wegen ihrer andersartigen Struktur Abweichungen zu erwarten. Für diese Stoffe kann die Beziehung (9a) nur als grobe Näherung gewertet werden.

3. Bei Drucken von 100 mm CO_2 (sonstige Versuchseinrichtung wie oben) wird der Verlauf der Sorption im wesentlichen durch den Wärmetransport bestimmt. Es konnten bei plötzlicher Ad- bzw. Desorption Temperaturwechsel von über 20° im Korninnern gemessen werden. Die gesamte Sorption verläuft jetzt in zwei Abschnitten: einer verhältnismäßig schnell vor sich gehenden Aufheizung bzw. Abkühlung der Adsorbensmasse und dem sich anschließenden langsamen Temperaturausgleich mit der Umgebung. Während des ersten Abschnittes überlagern sich Diffusion und Wärmeeffekte in komplizierter Weise, während des zweiten herrscht im wesentlichen Adsorptionsgleichgewicht; die Sorption schreitet nur in dem Maße fort, wie Wärme ab- bzw. zugeleitet wird. Dieser zweite Abschnitt kann daher nach einigen Vereinfachungen leicht berechnet werden. Es ergeben sich e-Funktionen (Newtonsches Abkühlungsgesetz). Sowohl der formale Kurvenverlauf als auch die numerischen Werte der Konstanten stimmen mit den Meßergebnissen überein.

4. Im Anschluß an diese statischen Versuche wurden die Verhältnisse bei der Ad- und Desorption in einer langen, schmalen Adsorberschicht (eindimensional) mit strömenden Gasen untersucht. Zur Adsorption wurden 100 mm CO_2 mit dem Trägergas (N_2) durch die Schicht geschickt, zur Desorption reiner N_2. Zur Analyse des Gasgemisches dienten Wärmeleitfähigkeitsapparate, und zwar wurde der Konzentrationsverlauf am Schichtende und an Zapfstellen längs der Schicht laufend verfolgt.

Überraschenderweise verlaufen Ad- und Desorption bei derselben Strömungsgeschwindigkeit und Schichtlänge gänzlich verschieden voneinander. Bei der Adsorption sind die Durchbruchskurven S-förmig, schieben sich fast unverändert durch die Schicht, und der ganze Durchbruch verläuft verhältnismäßig schnell; bei der Desorption sind die Kurven ganz unsymmetrisch, verflachen sich beim Durchschreiten der Schicht immer mehr, und der Durchbruch zieht sich außerordentlich in die Länge, d. h. das Adsorbat läßt sich außerordentlich schwer ausspülen. Eine Reihe von Probeversuchen hat erwiesen, daß diese Verschiedenartigkeit nicht durch irgendeinen Nebeneffekt hervorgerufen wird, sondern daß sie eine typische Eigenschaft der Sorption mit strömenden Gasen darstellt. Ihre Ursache blieb allerdings ungeklärt.

Trotz der großen Unterschiede in der Art des Durchbruchs schieben sich jedoch die Halbwertspunkte (d. s. die Punkte, bei denen die CO_2-Konzentration gerade 50 Proz. der Anfangs- bzw. Endkonzentration erreicht hat) bei der Ad- und Desorption gleichschnell durch die Schicht, und zwar ist ihre Wanderungsgeschwindigkeit, wie leicht einzusehen, durch Strömungsgeschwindigkeit und Adsorptionsfähigkeit bedingt.

Zur Berechnung der Durchbruchskurven bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten kann man die Annahme machen, im Korninnern herrsche dauernd Adsorptionsgleichgewicht mit dem Gasstrom. Dann hängt die Form des Durchbruchs nur noch von Strömungsgeschwindigkeit und Längsdiffusion ab. Es ergibt sich rechnerisch die bei der Adsorption gefundene S-förmige Gestalt der Durchbruchskurven, und auch die numerischen Werte der Konstanten stimmen mit den bei der Adsorption gemessenen befriedigend überein. Bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten gilt diese Beziehung natürlich nicht mehr, die Kurven werden dann unsymmetrisch und nähern sich in ihrem ganzen Verhalten immer mehr den Desorptionskurven.

Die Desorptionskurven lassen sich bei allen angewandten Strömungsgeschwindigkeiten ($\mathfrak{v} = 1{,}0$ bis 25 cm/sec) und Schichtlängen ($L = 18$ bis 144 cm) durch eine empirische Formel

$$c/c_0 = \frac{1}{2}\, e^{-k_d \cdot \frac{\mathfrak{v}}{L}\,(t - t_{50})} \qquad (3\,d)$$

mit einer einzigen Konstanten k_d darstellen, die von $\mathfrak{v}$ und L weitgehend unabhängig ist.

5. Temperaturmessungen während der Sorption mit strömenden Gasen ergaben, daß die Wärmeeffekte hierbei zu vernachlässigen sind. Man kann daher die bei den statischen Versuchen für die isotherme Sorption entwickelten Vorstellungen (Sorptionsgeschwindigkeit = Diffusionsgeschwindigkeit im Korninnern) bei der Deutung der dynamischen Versuche verwerten. Es gelingt auf diese Weise, eine Theorie der isothermen Sorption mit strömenden Gasen zu entwickeln, die alle drei Einflußgrößen: Strömungsgeschwindigkeit, Längsdiffusion und Sorptionsgeschwindigkeit berücksichtigt, die allerdings erst in einer demnächst erscheinenden Veröffentlichung ausführlich behandelt werden kann. Wahrscheinlich lassen sich die unter Ziffer 4 genannten Gesetzmäßigkeiten als Spezialfälle aus dieser Theorie herausschälen. Einen Unterschied zwischen Ad- und Desorption liefert jedoch auch diese Theorie nicht, hierfür ist eine Reihe weiterer Versuche in Aussicht genommen.

* * *

Herrn Prof. Dr. A. Eucken bin ich für wertvolle Ratschläge und wohlwollende Förderung der Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Aus dem Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule, Dresden (Prof. Dr. E. Manegold).

Über Kapillarsysteme XXII$_3$.

Die Neutralitätsstörungen an stromdurchflossenen Membranen.

Von Erich Manegold und Karl Kalauch.

(Eingegangen am 6. Dezember 1938)

I. Die Theorie der Neutralitätsstörungen.

A. Die experimentellen Grundlagen.

Die grundlegenden Untersuchungen über Neutralitätsstörungen an stromdurchflossenen Membranen verdanken wir Bethe und Toropoff[1]).

Es handelt sich hier um folgende Erscheinungen: Tritt ein elektrischer Strom aus einer neutralen Elektrolytlösung kommend in ein indifferentes Diaphragma ein, dessen Hohlraumsystem ebenfalls mit der Elektrolytlösung gefüllt ist, so kann man nach einiger Zeit im allgemeinen Konzentrationsänderungen und Neutralitätsstörungen beiderseits des Diaphragmas beobachten.

Bethe faßt seine Beobachtungen folgendermaßen zusammen:

a) In neutralen Lösungen tritt auf der Anodenseite des Diaphragmas Alkalibildung und auf der Kathodenseite Säurebildung auf.

b) Die Natur des Elektrolyten übt einen wesentlichen Einfluß auf die Schnelligkeit dieser Neutralitätsstörung aus.

c) „Wenn in neutraler oder alkalischer Lösung das eine Ion, z. B. das Anion eines Salzes eine Konzentrationszunahme auf der Kathodenseite des Diaphragmas zeigt, so kann diese Zunahme in saurer Lösung auf die Anodenseite hinübergehen. An der Konzentrationsänderung beteiligen sich also nicht nur die Ionen des gelösten Elektrolyten, sondern auch in hervorragendem Maße die Ionen des Wassers, und anderseits üben die H- bzw. OH-Ionen der Ausgangslösung auf den Grad und die Richtung der Konzentrationsänderungen der übrigen Ionen einen ausschlaggebenden Einfluß aus".

d) „Die Wasserbewegung (Elektroendosmose) ist der Konzentrationsänderung gleichgerichtet. Findet die Konzentrationszunahme an der Kathodenseite des Diaphragmas statt, so geht der Wasserstrom mit dem positiven Strom, tritt sie auf der Anodenseite ein, so bewegt sich das Wasser mit dem negativen Strom".

B. Die theoretischen Formulierungen.

1. Sehr interessant sind die klaren Vorstellungen, die schon damals von Behte und Toropoff über die Natur dieser Erscheinungen entwickelt wurden:

„Die jetzt gebräuchliche Vorstellungsweise erblickt die Ursache der elektrischen Doppelschicht in einer Beladung der Porenoberfläche mit Ionen, welche

[1]) A. Bethe und Th. Toropoff, Über elektrolytische Vorgänge an Diaphragmen, Teil I: Die Neutralitätsstörung; Teil II: Die Abhängigkeit der Größe und Richtung der Konzentrationsänderungen und der Wasserbewegung von der H-Ionenkonzentration; Z. physik. Chem. **88**, 686 (1914) und **89**, 597 (1915).

der anhaftenden Flüssigkeitsschicht ihre Ladung verleihen, während der freien, im Innern beweglichen Flüssigkeit, durch die in ihr zurückbleibenden Ionen die entgegengesetzte Ladung erteilt wird. Die Stromleitung durch das Diaphragma kann unter diesen Voraussetzungen nur durch die im Innern des Poreninhalts frei beweglichen Ionen besorgt werden, während in der außerhalb des Diaphragmas befindlichen freien Flüssigkeit auch diejenigen Ionensorten am Elektrizitätstransport beteiligt sind, welche im Diaphragma an der Wand festgehalten werden. Die Folge davon muß sein, daß die frei beweglichen Ionensorten im Diaphragma eine relativ erhöhte, die festgehaltenen dagegen keine oder eine sehr verminderte Beweglichkeit besitzen, und dies wieder muß zu entgegengesetzten Konzentrationsänderungen an den Grenzflächen des Diaphragmas führen.

Die Wasserbewegung wird man nicht mehr (oder wenigstens nicht allein) auf eine Ladung der gesamten in den Poren befindlichen Flüssigkeitsmengen zurückführen, sondern unter Zugrundelegung der Hydratationstheorie mit derjenigen Wassermenge in Zusammenhang bringen, welche die einzelnen Ionen mit sich schleppen. Im einfachsten Falle können wir folgendes annehmen: Die Wassermenge, welche alle Anionen der freien Flüssigkeit als Hydratationswasser mit sich führen, sei gleich derjenigen, welche durch die Gesamtheit der Kationen in der entgegengesetzten Richtung transportiert wird. Dann würde ohne eingeschaltetes Diaphragma kein Wassertransport stattfinden. Würden nach Einschaltung des Diaphragmas alle Anionen an dessen Poren festgehalten, so würde als „elektroendosmotisch" (besser: „elektrolytisch") überführte Wassermenge diejenige zutage treten, welche den im Diaphragma allein beweglich gedachten Kationen anhaftet. Findet schon ohne Diaphragma ein Wassertransport in der einen oder anderen Richtung statt, so wird sich nach dessen Einschaltung ein additives Verhältnis ergeben. Wasserbewegung und Konzentrationsänderung sind danach unlöslich miteinander verbunden, wie es unsere Versuche in der Tat zeigen.

Die Ladung der festliegenden, flüssigen Wandschicht kann man sich entweder durch Adsorption oder in geeigneten Fällen, z. B. Eiweiß, Gelatine usw. durch Dissoziation des Wandmaterials zustande kommend denken. Die Natur der Eiweißkörper als amphotere Elektrolyte ergibt für diese besonders klare Vorstellungsmöglichkeiten, während man sich bei anderen Materialien, z. B. Kollodium, an die noch wenig geklärten Hypothesen der Adsorption zu halten hätte. Prinzipiell kommt beides auf das gleiche hinaus ... Bei positiver Aufladung der benetzten Wandschicht wird man in dieser unbeweglichen oder weniger beweglichen Flüssigkeitsschicht vorzugsweise Kationen gelegen sein lassen und im Innern der Poren Anionen als beweglich annehmen. Das Umgekehrte würde bei negativer Aufladung der Wandschicht der Fall sein. Eine entsprechende Auffassung wird nach unserer Meinung auch für die Veränderung des Potentials von Konzentrationsketten mit eingeschaltetem Diaphragma zu gelten haben."

Wir sehen also, daß Bethe und Toropoff nicht nur ganz „moderne" Vorstellungen über die Natur der Konzentrationsänderungen und Neutralitätsstörungen entwickeln, sondern auch den Zusammenhang dieser Erscheinungen mit dem Dialysepotential erkennen.

2. Besonders wertvoll sind jedoch die Bilanzberechnungen, die von Bethe und Toropoff hinsichtlich der beiderseits eines stromdurchflossenen Diaphragmas auftretenden Änderung der Neutralsalzkonzentration, der H-Ionenkonzentration und der Wasserkonzentration durchgeführt werden.

Die nachfolgende Beschreibung dieser Berechnungen lehnt sich an die Formulierungen Bethe und Toropoff's an und erweitert sie wesentlich, indem auch die Bilanzierung einer 3-Zellenapparatur der Berechnung zugänglich gemacht wird.

Den Rechnungen liegt die in der Skizze Fig. 1 schematisierte Versuchsanordnung zugrunde, die sich aus drei Zellen (Index 1, 2 und 3) und zwei Membranen (Index I und II) aufbaut. Durch passende Wahl der Elektroden sollen Störungen durch Elektrolyseprodukte vermieden sein. Die angelegte Elektrodenspannung beträgt: E Volt.

Die Länge bzw. Dicke der Zellen und Membranen ist durch den Buchstaben d cm und die spezifische Leitfähigkeit der Lösungen durch $\varkappa$ gekennzeichnet.

Für die Ionenbeweglichkeit gelten die Symbole U, V und u, v. Die Buchstaben U und u beziehen sich auf die Kationen und V und v auf die Anionen. Die Beweglichkeit der Ionen innerhalb der freien Flüssigkeit der Zellen ist durch die großen Buchstaben und die Beweglichkeit der Ionen innerhalb der gebundenen Flüssigkeit der Membranen ist durch kleine Buchstaben hervorgehoben. Die Ionenzahl pro ccm wird durch den Buchstaben N symbolisiert, während n die Überführungszahl bezeichnet. Der besseren Übersicht wegen soll es sich stets um 1×1-wertige Elektrolyte handeln.

Fließt ein Strom von i Ampere durch das gesamte System von stets gleichem Querschnitt F qcm, so gilt nach dem Ohm'schen Gesetz die Gleichung

$$E = i \cdot \Omega,$$

Ω = Gesamtwiderstand des Systems in Ohm.

In anderer Schreibweise:

$$E = \frac{i}{F}\left(\frac{d_1}{\varkappa_1} + \frac{d_I}{\varkappa_I W_I} + \frac{d_2}{\varkappa_2} + \frac{d_{II}}{\varkappa_{II} W_{II}} + \frac{d_3}{\varkappa_3}\right).$$

Für die spezifische Leitfähigkeit der verschiedenen Lösungen ergeben sich die Ausdrücke:

$$\begin{aligned}
\text{Anodenzelle:} \quad & \varkappa_1 = [(UN_u)_1 + (VN_v)_1 + (U_H N_H)_1 + (V_{OH} N_{OH})_1] \cdot e \\
\text{Anodenmembran:} \quad & \varkappa_I = [(u\,N_u)_I + (v\,N_v)_I + (u_H\,N_H)_I + (v_{OH}\,N_{OH})_I] \cdot e \\
\text{Mittelzelle:} \quad & \varkappa_2 = [(UN_u)_2 + (VN_v)_2 + (U_H N_H)_2 + (V_{OH} N_{OH})_2] \cdot e \\
\text{Kathodenmembran:} \quad & \varkappa_{II} = [(u\,N_u)_{II} + (v\,N_v)_{II} + (u_H\,N_H)_{II} + (v_{OH} N_{OH})_{II}] \cdot e \\
\text{Kathodenzelle} \quad & \varkappa_3 = [(UN_u)_3 + (VN_v)_3 + (U_H N_H)_3 + (V_{OH} N_{OH})_3] \cdot e \\
& e = \text{Elementarladung: } 1{,}59 \cdot 10^{-19} \text{ Coul.}
\end{aligned}$$

Fig. 1

Querschnittsfläche des Systems: F qcm.

Die Anteile, mit denen sich die verschiedenen Ionensorten an der spezifischen Leitfähigkeit des Gemisches beteiligen, sind die Überführungszahlen der Ionen.

Sie betragen für jeden Querschnitt der Anodenzelle:

$$(n_u)_1 = \frac{(UN_u)_1 e}{\varkappa_1}$$

$$(n_v)_1 = \frac{(VN_v)_1 e}{\varkappa_1}$$

$$(n_H)_1 \quad \frac{(U_H N_H)_1 e}{\varkappa_1}$$

$$(n_{OH})_1 = \frac{(V_{OH} N_{OH})_1 e}{\varkappa_1}$$

Für jeden Querschnitt der Anodenmembran gelten in entsprechender Weise die Beziehungen:

$$(n_u)_I = \frac{(u\, N_u)_I e}{\varkappa_I}$$

$$(n_v)_I = \frac{(v \cdot N_v)_I e}{\varkappa_I}$$

$$(n_H)_I = \frac{(u_H N_H)_I e}{\varkappa_I}$$

$$(n_{OH})_I = \frac{(v_{OH} N_{OH})_I e}{\varkappa_I}$$

usw.

Da durch jeden Querschnitt die gleiche Elektrizitätsmenge fließt, so muß für jeden Querschnitt die Summe der Überführungszahlen gleich 1 sein:

$$\begin{aligned} (n_u)_1 + (n_v)_1 + (n_H)_1 + (n_{OH})_1 \quad & (n_u)_I + (n_v)_I + (n_H)_I + (n_{OH})_I = \\ (n_u)_2 + (n_v)_2 + (n_H)_2 + (n_{OH})_2 \quad & (n_u)_{II} + (n_v)_{II} + (n_H)_{II} + (n_{OH})_{II} = \\ = (n_u)_3 + (n_v)_3 + (n_H)_3 + (n_{OH})_3 & = 1. \end{aligned} \tag{1}$$

Mit Hilfe dieser Gleichung läßt sich nun für jede Grenzschicht „Membran-freie Flüssigkeit" die Bilanz der Änderungen angeben, die beim Durchfluß eines Stromes durch diese Grenzschicht hervorgerufen wird. Wir müssen zu dem Zweck nur die Überführungszahlen der vier verschiedenen Ionensorten mit den richtigen Vorzeichen versehen und sie dann addieren, um die Bilanz für eine bestimmte Grenzschicht, z. B. für die Anodenseite der Anodenmembran zu erhalten. Die Überführungszahl derjenigen Ionensorte, die der Grenzschicht aus der Flüssigkeit bzw. aus der Membran zuwandert, bekommt ein Plus-Zeichen und die Überführungszahl derjenigen Ionensorte, die aus der Grenzschicht in die freie Flüssigkeit bzw. in die Membran abwandert ein Minus-Zeichen. Der mengenmäßige Betrag der Änderung — ausgedrückt in g/Äquiv. — ergibt sich aus der Umrechnung der hindurchgeflossenen Strommenge in g/Äquiv. und der Aufteilung dieser Menge nach Maßgabe der Überführungszahlen. In der Fig. 2 sind die Überführungszahlen für beide Grenzschichten der Anoden- bzw. Kathodenmembran für die anschließende Bilanzierung hingeschrieben.

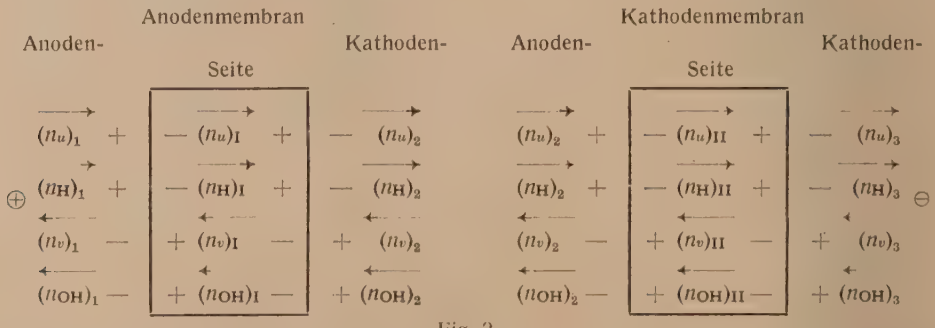


Fig. 2.

Es sei ausdrücklich bemerkt, daß diese Rechnungen nur für eine kleine Strommenge Gültigkeit besitzen können, da unter diesen Bedingungen die durch den Strom verursachten Änderungen so klein sind, daß sie die ursprüngliche Zusammensetzung der Lösungen nicht merklich beeinflussen. Für die wirklichen Verhältnisse spielen sie also nur die Rolle quantitativer Grenzfallbetrachtungen, die uns aber stets über die Richtung der sich abspielenden Änderungen Auskunft geben können, was für unsere Zwecke zunächst ausreicht.

Wir bezeichnen:

die Bilanz für die		mit dem Symbol:
Anodenschicht	der Anodenmembran	B_{IA}
Kathodenschicht	der Anodenmembran	B_{IK}
Anodenschicht	der Kathodenmembran	B_{IIA}
Kathodenschicht	der Kathodenmembran	B_{IIK}.

Für die Anodenschicht der Anodenmembran sei die Aufstellung der Bilanzformel ausführlich mitgeteilt. Die übrigen lassen sich in ganz analoger Weise ableiten.

a) Allgemeine Bilanzformeln der Grenzschichten für das System:

„Salzlösung—Membran—Salzlösung"

Anodenschicht der Anodenmembran.

$$B_{IA} = \underset{\text{Salzkationen}}{[(n_u)_1-(n_u)_I]} + [(n_H)_1-(n_H)_I] + \underset{\text{Salzanionen}}{[(n_v)_I-(n_v)_1]} + [(n_{OH})_I-(n_{OH})_1]$$

Die Ionenbilanz wird nun durch eine einfache Addition und gleichzeitige Subtraktion in eine Molekülbilanz umgewandelt:

Zu den Salzkationen wird die gleiche Menge Salzionen addiert, so daß wir $[(n_u)_1-(n_u)_I]$ Salzmoleküle erhalten. Selbstverständlich müssen dann in der Bilanz $[(n_u)_1-(n_u)_I]$ Salzanionen wieder abgezogen werden. In ähnlicher Weise wird zu der Menge der OH-Ionen eine gleichgroße Menge H-Ionen hinzugezählt, um sie in eine Wassermenge umzuwandeln. Auch hier wird die hinzugerechnete H-Ionenmenge später wieder abgezogen.

Wir erhalten also:

$$B_{IA} = \underset{\text{Salz}}{[(n_u)_1-(n_u)_I]} + \underset{\text{Wasser}}{[(n_{OH})_I-(n_{OH})_1]} + \underset{\text{Anionen}}{[(n_v)_I-(n_v)_1-(n_u)_1+(n_u)_I]} + \underset{\text{H-Ionen}}{[(n_H)_1-(n_H)_I-(n_{OH})_I+(n_{OH})_1]}$$

Da sich aus Gleichung (1) ergibt, daß die Menge der Anionen und der H-Ionen gleichgroß ist, so können wir beide Ionenmengen zu einer gleichgroßen Säuremolekülmenge zusammenfassen und erhalten schließlich:

$$B_{IA} = \underset{\text{Salz}}{[(n_u)_1-(n_u)_I]} + \underset{\text{Wasser}}{[(n_{OH})_I-(n_{OH})_1]} + \underset{\text{Säure}}{[(n_H)_1+(n_{OH})_1-(n_H)_I-(n_{OH})_I]} \quad (2\,a)$$

Natürlich kann man auch von den Salzanionen und Wasserstoffionen ausgehen, um durch Addition gleicher Mengen Salzkationen bzw. OH-Ionen die Bilanz auf „Molekülmengen" aufzubauen.

Wir erhalten dann in entsprechender Weise:

$$B_{IA} = \underset{\text{Salz}}{[(n_v)_I-(n_v)_1]} + \underset{\text{Wasser}}{[(n_H)_1-(n_H)_I]} + \underset{\text{Kationen}}{[(n_u)_1-(n_u)_I-(n_v)_I+(n_v)_1]} + \underset{\text{OH-Ionen}}{[(n_{OH})_I-(n_{OH})_1-(n_H)_1+(n_H)_I]}$$

Auch hier ist die Kationenmenge gleich der OH-Ionenmenge, so daß wir sie zu einer gleichgroßen Laugemolekülmenge zusammenziehen können. Es resultiert:

$$B_{IA} = \underset{\text{Salz}}{[(n_v)_I-(n_v)_1]} + \underset{\text{Wasser}}{[(n_H)_1-(n_H)_I]} + \underset{\text{Lauge}}{[(n_H)_I+(n_{OH})_I-(n_H)_1-(n_{OH})_1]} \quad (2\,b)$$

Je nach Reaktion der Grenzschicht verwendet man entweder die auf „Säuremenge" oder die auf „Laugenmenge" aufgebaute Bilanzformel.

Kathodenschicht der Anodenmembran.

$$B_{IK} = \underset{\text{Salz}}{[(n_u)_I-(n_u)_2]} + \underset{\text{Wasser}}{[(n_{OH})_2-(n_{OH})_I]} + \underset{\text{Säure}}{[(n_H)_I+(n_{OH})_I-(n_H)_2-(n_{OH})_2]} \quad (3\,a)$$

oder

$$= \underset{\text{Salz}}{[(n_v)_2-(n_v)_I]} + \underset{\text{Wasser}}{[(n_H)_I-(n_H)_2]} + \underset{\text{Lauge}}{[(n_H)_2+(n_{OH})_2-(n_H)_I-(n_{OH})_I]} \quad (3\,b)$$

Anodenschicht der Kathodenmembran.

$$B_{IIA} = \underset{\text{Salz}}{[(n_u)_2-(n_u)_{II}]} + \underset{\text{Wasser}}{[(n_{OH})_{II}-(n_{OH})_2]} + \underset{\text{Säure}}{[(n_H)_2+(n_{OH})_2-(n_H)_{II}-(n_{OH})_{II}]} \quad (4\,a)$$

$$= \underset{\text{Salz}}{[(n_v)_{II}-(n_v)_2]} + \underset{\text{Wasser}}{[(n_H)_2-(n_H)_{II}]} + \underset{\text{Lauge}}{[(n_H)_{II}+(n_{OH})_{II}-(n_H)_2-(n_{OH})_2]} \quad (4\,b)$$

Kathodenschicht der Kathodenmembran.

$$B_{IIK} = \underset{\text{Salz}}{[(n_u)_{II}-(n_u)_3]} + \underset{\text{Wasser}}{[(n_{OH})_3-(n_{OH})_{II}]} + \underset{\text{Säure}}{[(n_H)_{II}+(n_{OH})_{II}-(n_H)_3-(n_{OH})_3]} \quad (5\,a)$$

$$= [(n_v)_3-(n_v)_{II}] + [(n_H)_{II}-(n_H)_3] + [(n_H)_3+(n_{OH})_3-(n_H)_{II}-(n_{OH})_{II}] \quad (5\,b)$$

Die Summe von Einzelbilanzen: Anoden- und Kathodenschicht der Anodenmembran.

$$B_{IA} + B_{IK} = \underset{\text{Salz}}{[(n_u)_1 - (n_u)_2]} + \underset{\text{Wasser}}{[(n_{OH})_2 - (n_{OH})_1]} + \underset{\text{Säure}}{[(n_H)_1 + (n_{OH})_1 - (n_H)_2 - (n_{OH})_2]} \quad (6\,a)$$

oder

$$= \underset{\text{Salz}}{[(n_v)_2 - (n_v)_1]} + \underset{\text{Wasser}}{[(n_H)_1 - (n_H)_2]} + \underset{\text{Lauge}}{[(n_H)_2 + (n_{OH})_2 - (n_H)_1 - (n_{OH})_1]} \quad (6\,b)$$

Anoden- und Kathodenschicht der Kathodenmembran.

$$B_{IIA} + B_{IIK} = \underset{\text{Salz}}{[(n_u)_2 - (n_u)_3]} + \underset{\text{Wasser}}{[(n_{OH})_3 - (n_{OH})_2]} + \underset{\text{Säure}}{[(n_H)_2 + (n_{OH})_2 - (n_H)_3 - (n_{OH})_3)]} \quad (7\,a)$$

oder

$$= \underset{\text{Salz}}{[(n_v)_3 - (n_v)_2]} + \underset{\text{Wasser}}{[(n_H)_2 - n_H)_3]} + \underset{\text{Lauge}}{[n_H)_3 + (n_{OH})_3 - (n_H)_2 - (n_{OH})_2]} \quad (7\,b)$$

Die Überführungszahlen der Ionen innerhalb der Membranen gehen in diese Summenbilanz nicht ein. Kathodenschicht der Anodenmembran und Anodenschicht der Kathodenmembran.

$$B_{IK} + B_{IIA} = \underset{\text{Salz}}{[(n_u)_I - (n_u)_{II}]} + \underset{\text{Wasser}}{[(n_{OH})_{II} - (n_{OH})_I]} + \underset{\text{Säure}}{[(n_H)_I + (n_{OH})_I - (n_H)_{II} - (n_{OH})_{II}]} \quad (8\,a)$$

oder

$$= \underset{\text{Salz}}{[(n_v)_{II} - (n_v)_I]} + \underset{\text{Wasser}}{[(n_H)_I - (n_H)_{II}]} + \underset{\text{Lauge}}{[(n_H)_{II} + (n_{OH})_{II} - (n_H)_I - (n_{OH})_I]} \quad (8\,b)$$

In der Summenbilanz der Mittelzelle sind die Überführungszahlen der Ionen innerhalb der freien Flüssigkeiten nicht vorhanden.

b) Spezielle Bilanzformen der Grenzschichten für das System:

„Salzlösung—Membran—Salzlösung".

Aus den vorhergehenden allgemeinen Bilanzformeln lassen sich nun ohne weiteres für bestimmte Grenzfälle die zugehörigen speziellen Bilanzformen ableiten. Wir wollen wieder die 3-Zellen-Apparatur voraussetzen, deren Zellen mit neutralen Lösungen eines 1×1-wertigen Salzes gefüllt sind und folgende Grenzfälle diskutieren:

α) die Membran ist 100proz. kationenpermeabel,

β) die Membran ist 100proz. anionenpermeabel.

Die Anodengrenzschicht der Anodenmembran.

α) Die Membran ist 100proz. kationenpermeabel.

Die zugehörige Grenzbedingung lautet:

$$(n_v)_I = (n_{OH})_I = 0. \quad (n_u)_I + (n_H)_I = 1.$$

Die Substitution in Gl. (2a) liefert:

$$B_{IA} = [(n_u)_1 - (n_u)_I] - (n_{OH})_1 + [(n_H)_1 + (n_{OH})_1 - (n_H)_I]. \quad (9\,a)$$

Da

$$(n_u)_I \rangle\rangle (n_u)_1, \text{ und } (n_H)_I \rangle [(n_H)_1 + (n_{OH})_1],$$

so resultiert: eine Salzabnahme, eine Wasserabnahme, eine Säureabnahme (schwach).

Die Substitution in Gl. (2b) liefert:

$$B_{IA} = -(n_v)_1 + [(n_H)_1 - (n_H)_I] + [(n_H)_I - (n_H)_1 - (n_{OH})_1]. \quad (9\,b)$$

Resultat: Salzabnahme, Wasserabnahme, Laugenzunahme (bzw. wie oben Säureabnahme) (schwach).

β) Die Membran ist 100proz. anionenpermeabel.

Grenzbedingung:

$$(n_u)_I = (n_H)_I = 0, \ (n_v)_I + (n_{OH})_I = 1.$$

Substitution in Gl. (2a)

$$B_{IA} = (n_u)_1 + [(_{OH})_I - (n_{OH})_1] + [(n_H)_1 + (n_{OH})_1 - (n_{OH})_I]. \quad (9\,c)$$

Da

$$(n_v)_I \rangle\rangle (n_v)_1, \text{ und } (n_{OH})_I \rangle [(n_H)_1 + (n_{OH})_1],$$

so resultiert: Salzzunahme, Wasserzunahme, Säureabnahme (schwach).

Die Substitution in Gl. (2b) liefert:

$$B_{IA} = [(n_v)_I - (n_v)_1] + (n_H)_1 + [(n_{OH})_I - (n_H)_1 + (n_{OH})_1]. \quad (9\,d)$$

Resultat: Salzzunahme, Wasserzunahme, Laugenzunahme (schwach).

Die Kathodengrenzschicht der Anodenmembran.

α) Die Membran ist 100proz. kationenpermeabel.

Grenzbedingung:

$$(n_v)_I = [n_{OH})_I = 0. \quad (n_u)_I + (n_H)_I = 1.$$

Die Substitution in Gl. (3a) liefert:

$$B_{IK} = [(n_u)_I - (n_u)_2] + (n_{OH})_2 + [(n_H)_I - (n_H)_2 - (n_{OH})_2. \quad (10\,a)$$

Da

$$(n_u)_I \gg (n_u)_2 \text{ und } (n_H)_I > [(n_H)_2 + (n_{OH})_2],$$

so resultiert: eine Salzzunahme, eine Wasserzunahme, eine Säurezunahme (schwach).

Die Substitution in Gl. (3b) liefert:

$$B_{IK} = (n_v)_2 + [(n_H)_I - (n_H)_2] + [(n_H)_2 + (n_{OH})_2 - (n_H)_I]. \quad (10b)$$

Resultat: Salzzunahme, Wasserzunahme, Laugenabnahme (schwach).

β) Die Membran ist 100proz. anionenpermeabel. Grenzbedingung:

$$(n_u)_I = (n_H)_I = 0. \quad (n_v)_I + (n_{OH})_I = 1.$$

Die Substitution in Gl. (3a) liefert:

$$B_{IK} = -(n_u)_2 + [(n_{OH})_2 - (n_{OH})_I] + [(n_{OH})_I - (n_H)_2 - (n_{OH})_2]. \quad (10c)$$

Da

$$(n_v)_I \gg (n_v)_2 \text{ und } (n_{OH})_I > [(n_H)_2 + (n_{OH})_2],$$

so resultiert: Salzabnahme, Wasserabnahme, Säurezunahme (schwach).

Die Substitution in Gl. (3b) liefert:

$$B_{IK} = [(n_v)_2 - (n_v)_I] - (n_H)_2 + [(n_H)_2 + (n_{OH})_2 - (n_{OH})_I]. \quad (10d)$$

Resultat: Salzabnahme, Wasserabnahme, Laugenabnahme (schwach).

Die Anodenschicht der Kathodenmembran.

α) Die Membran ist 100proz. kationenpermeabel. Grenzbedingung:

$$(n_v)_{II} = (n_{OH})_{II} = 0. \quad (n_u)_{II} + (n_H)_{II} = 1.$$

Die Substitution in Gl. (4a) liefert:

$$B_{IIA} = [(n_u)_2 - (n_u)_{II}] - (n_{OH})_2 + [(n_H)_2 + (n_{OH})_2 - (n_H)_{II}]. \quad (11a)$$

Da

$$(n_u)_{II} \gg (n_u)_2 \text{ und } (n_H)_{II} > [(n_H)_2 + (n_{OH})_2],$$

so resultiert: eine Salzabnahme, eine Wasserabnahme, eine Säureabnahme (schwach).

Die Substitution in Gl. (4b) liefert:

$$B_{IIA} = -(n_v)_2 + [(n_H)_2 - (n_H)_{II}] + [(n_H)_{II} - (n_H)_2 - (n_{OH})_2]. \quad (11b)$$

Resultat: eine Salzabnahme, eine Wasserabnahme, eine Laugenzunahme (schwach).

β) Die Membran ist 100proz. anionenpermeabel. Grenzbedingung:

$$(n_u)_{II} = (n_H)_{II} = 0. \quad (n_v)_{II} + (n_{OH})_{II} = 1.$$

Die Substitution in Gl. (4a) liefert:

$$B_{IIA} = (n_u)_2 + [(n_{OH})_{II} - (n_{OH})_2] + [(n_H)_2 + (n_{OH})_2 - (n_{OH})_{II}]. \quad (11c)$$

Da

$$(n_v)_{II} \gg (n_v)_2 \text{ und } (n_{OH})_{II} > [(n_H)_2 + (n_{OH})_2],$$

so resultiert: eine Salzzunahme, eine Wasserzunahme, eine Säureabnahme (schwach).

Die Substitution in Gl. (4b) liefert:

$$B_{IIA} = [(n_v)_{II} - (n_v)_2] + (n_H)_2 + [(n_{OH})_{II} - (n_H)_2 - (n_{OH})_2] \quad (11d)$$

Resultat: Salzzunahme, Wasserzunahme, Laugenzunahme (schwach).

Die Kathodenschicht der Kathodenmembran.

α) Die Membran ist 100proz. kationenpermeabel. Grenzbedingung:

$$(n_v)_{II} = (n_{OH})_{II} = 0. \quad (n_u)_{II} + (n_H)_{II} = 1.$$

Die Substitution in Gl. (5a) liefert:

$$B_{IIK} = [(n_u)_{II} - (n_u)_3] + (n_{OH})_3 + [(n_H)_{II} - (n_H)_3 - (n_{OH})_3]. \quad (12a)$$

Da

$$(n_u)_{II} \gg (n_u)_3 \text{ und } (n_H)_{II} > [(n_H)_3 + (n_{OH})_3],$$

so resultiert: eine Salzzunahme, eine Wasserzunahme, eine Säurezunahme (schwach).

Die Substitution in Gl. (5b) liefert:

$$B_{IIK} = (n_v)_3 + [(n_H)_{II} - (n_H)_3] + [(n_H)_3 + (n_{OH})_3 - (n_H)_{II}]. \quad (12b)$$

Resultat: Salzzunahme, Wasserzunahme, Laugenabnahme (schwach).

β) Die Membran ist 100proz. anionenpermeabel. Grenzbedingung:

$$(n_u)_{II} = (n_H)_{II} = 0. \quad (n_v)_{II} + (n_{OH})_{II} = 1.$$

Die Substitution in Gl. (5a) liefert:

$$B_{IIK} = -(n_u)_3 + [(n_{OH})_3 - (n_{OH})_{II}] + [(n_{OH})_{II} - (n_H)_3 - (n_{OH})_3]. \quad (13c)$$

Da

$$(n_v)_{II} \gg (n_v)_3 \text{ und } (n_{OH})_{II} > [(n_H)_3 + (n_{OH})_3],$$

so resultiert: eine Salzabnahme, eine Wasserabnahme, eine Säurezunahme (schwach).

Die Substitution in Gl. (5b) liefert:

$$B_{IIK} = [(n_v)_3 - (n_v)_{II}] - (n_H)_3 + [(n_H)_3 + (n_{OH})_3 - (n_{OH})_{II}]. \quad (13d)$$

Resultat: Salzabnahme, Wasserabnahme, Laugenabnahme (schwach).

3. Die Bilanz in einer 3-Zellenapparatur.

Eine 3-Zellenapparatur von dem früher beschriebenen Schema möge in allen 3 Zellen eine KCl-Lösung von gleicher Konzentration enthalten. Schicken wir durch diese Zellen eine bestimmte kleine Strommenge hindurch, so können wir auf Grund der Kenntnis der Einzelbilanzen für die Grenzschichten die Bilanzierung für jede Zelle und für vier verschiedene Membrankombinationen in einfacher Weise durchführen, indem wir für jede Grenzschicht das zugehörige Resultat eintragen.

Tabelle I.

Anodenzelle	Anodenmembran	Mittelzelle		Kathodenmembran	Kathodenzelle
Salzabnahme Wasserabnahme Laugenzunahme	100 Proz. kationen- permeabel	Salzzunahme Wasserzunahme Säurezunahme	Salzabnahme Wasserabnahme Laugenzunahme	100 Proz. kationen- permeabel	Salzzunahme Wasserzunahme Säurezunahme
Salzzunahme Wasserzunahme Laugenzunahme	100 Proz. anionen- permeabel	Salzabnahme Wasserabnahme Säurezunahme	Salzzunahme Wasserzunahme Laugenzunahme	100 Proz. anionen- permeabel	Salzabnahme Wasserabnahme Säurezunahme
Salzabnahme Wasserabnahme Laugenzunahme	100 Proz. kationen- permeabel	Salzzunahme Wasserzunahme Säurezunahme	Salzzunahme Wasserzunahme Laugenzunahme	100 Proz. anionen- permeabel	Salzabnahme Wasserabnahme Säurezunahme
Salzzunahme Wasserzunahme Laugenzunahme	100 Proz. anionen- permeabel	Salzabnahme Wasserabnahme Säurezunahme	Salzabnahme Wasserabnahme Laugenzunahme	100 Proz. kationen- permeabel	Salzzunahme Wasserzunahme Säurezunahme

In der Fig. 3 sind diese Verhältnisse schematisch dargestellt. Jede Zelle enthält ursprünglich (vgl. Fig. 3a) 8 g Äquivalente KCl und in jedem Wassersteigrohr 2 Volumenteile Wasser. Von jeder Membran ist nur eine einzige Pore grob angedeutet und die frei bewegliche Ionenart darin eingezeichnet. Nach Durchfluß einer Strommenge von 4 Faraday ergeben sich für die 4 verschiedenen Membrankombinationen die Bilanzbilder der Fig. 3b bis 3e. Die an den Elektroden abgeschiedenen Ionen sind gewissermaßen als neutrale Atome durch die Elektroden hindurchgewandert und in einem besonderen Raum eingesperrt, um die Entstehung von Elektrolyseprodukten bildlich auszuschließen. Konzentrationsänderungen durch Ionenüberführung sind außer Betracht gelassen. Der Ersatz eines K-Ions ⊕ durch ein H-Ion ist durch ● und der Ersatz eines Cl-Ions ⊖ durch ein OH-Ion durch ○ gekennzeichnet. Man erkennt nun sehr leicht, daß bei allen Membrankombinationen die Anodenschichten stets schwach alkalisch und die Kathodenschichten stets schwach sauer erscheinen, sofern die Grenzbedingung berechtigt ist, daß in der 100proz. kationenpermeablen Membran die Überführungszahl des H-Ions und in der 100proz. anionenperemablen Membran die Überführungszahl des OH-Ions größer ist als die Summe der Überführungszahlen des H- und OH-Ions in den freien Flüssigkeiten.

In neutralen Salzlösungen ist diese Grenzbedingung im allgemeinen als berechtigt anzuerkennen.

Die Salzbilanz zeigt recht interessante Unterschiede:

Betrachtet man den Salzgehalt der Mittelzelle, so zeigt die Fig. 3e den kleinsten und die Fig. 3d den größten Wert. Die beiden übrigen Anordnungen zeigen den Mittelwert dieser beiden Extremwerte. Die elektrolytische Reinigungswirkung des Stromes auf den Salzgehalt der Mittelzelle ist also am größten, wenn man als Anodenmembran eine 100proz. anionenpermeable und als Kathodenmembran eine 100proz. kationenpermeable Membran verwendet. Vertauschen diese Membranen ihre Plätze, so schlägt die Reinigungswirkung in ihr Gegenteil um und es kommt in der Mittelzelle zu einer Salzanreicherung: Der Salzgehalt steigt über seinen ursprünglichen Wert. Sind beide Membranen entweder 100proz. kationen- oder 100proz. anionenpermeabel, so ist die Reinigungwirkung der Elektrolyse hinsichtlich des Salzgehaltes der Mittelzelle nur gering, aber hinsichtlich des Salzgehaltes der Anoden- bzw. Kathodenzelle groß.

Die Wasserbilanz läuft der Salzbildung parallel. Sie entspricht auch dem Vorzeichen der Wandladung.

Im allgemeinen ist die in diesem Abschnitt geschilderte Anwendung der 3-Zellenapparatur keine sehr gebräuchliche. Ersetzt man aber die KCl-Lösung in der Anoden- und Kathodenzelle durch reines Wasser, so erhalten wir die bei der Elektrodialyse übliche Anordnung. Wir wollen auch für diesen Fall die Bilanzen der 3 Zellen aufstellen und suchen zunächst wieder den Anschluß an das vorhergehende Formelsystem.

d) Spezielle Bilanzformeln der Grenzschichten für das System:

„Wasser—Membran—Salzlösung".

Anodenmembran.

Die Anodenzelle enthält reines Wasser.

Die Mittelzelle enthält die Lösung eines 1×1-wertigen Salzes. Die Füllung der Anoden-

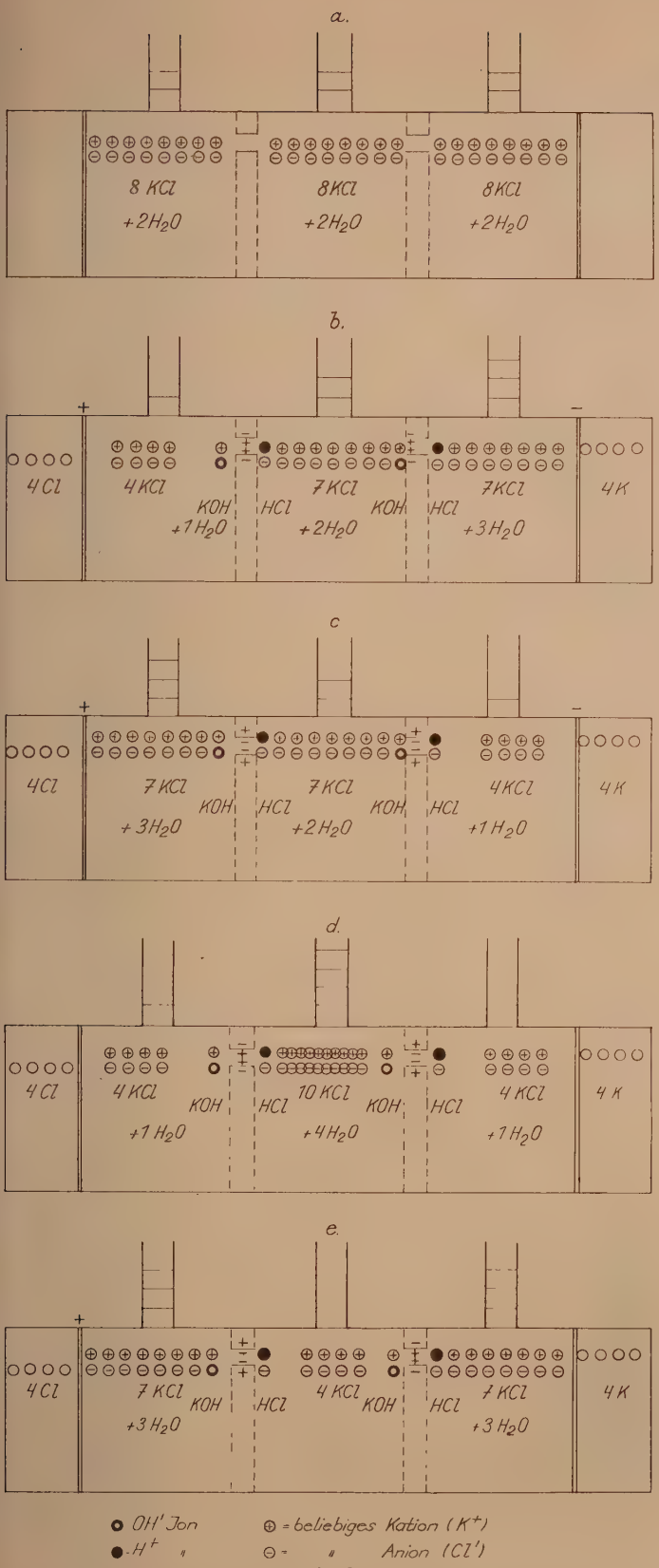


Fig. 3

zelle mit reinem Wasser hat zur Folge, daß in den allgemeinen Bilanzformeln für die Grenzschichten der Anodenmembran die Überführungszahlen $(n_u)_1 = (n_v)_1 = 0$ werden.

Aus leicht ersichtlichen Gründen wird auch $(n_u)_I = 0$.

Die Anodengrenzschicht der Anodenmembran. α) Die Membran ist 100proz. kationenpermeabel.

Grenzbedingung:

$$(n_v)_I = (n_{OH})_I = 0.$$
$$(n_H)_I = 1. \quad (n_H)_1 + (n_{OH})_1 = 1.$$

Die Substitution in Gl. (2a) liefert:

$$B_{IA} = 0 - (n_{OH})_1 + [(n_H)_1 + (n_{OH})_1 - (n_H)_I]. \quad (14a)$$

Da der Klammerausdruck 0 ist, so resultiert als Bilanz für die Anodengrenzschicht der Anodenmembran nur eine Wasserabnahme.

Die Substitution in Gl. (2b) liefert:

$$B_{IA} = 0 + [(n_H)_1 - (n_H)_I] + [(n_H)_I - (n_H)_1 - (n_{OH})_1]. \quad (14b)$$

Da $(n_H)_I \gg (n_H)_1$ und der zweite Klammerausdruck 0 ist, so führt auch hier die Bilanz nur zu einer Wasserabnahme.

β) Die Membran ist 100proz. anionenpermeabel.

Grenzbedingung:

$$(n_u)_I = (n_H)_I = 0. \quad (n_v)_I + (n_{OH})_I = 1.$$
$$(n_H)_1 + (n_{OH})_1 = 1.$$

Die Substitution in Gl. (2a) liefert:

$$B_{IA} = 0 + [(n_{OH})_I - (n_{OH})_1] + [(n_H)_1 + (n_{OH})_1 - (n_{OH})_I]. \quad (14c)$$

Da $[(n_H)_1 + (n_{OH})_1]$ sicher viel größer als $(n_{OH})_I$ ist, so resultiert eine starke Säurezunahme. (Fast der Elektrizitätsmenge entsprechend.) Für den Fall, daß $(n_{OH})_I$ größer als $(n_{OH})_1$ sein sollte, würde die Wasserbilanz positiv ausfallen.

Die Substitution in Gl. (2b) liefert:

$$B_{IA} = (n_v)_I + (n_H)_1 + [(n_{OH})_I - (n_H)_1 - (n_{OH})_1]. \quad (14d)$$

Als Resultat erscheint also: eine Salzzunahme (nicht sinnvoll), eine Wasserzunahme, eine Laugenabnahme.

Hinsichtlich der Salzbilanz widerspricht dieses Ergebnis dem vorhergehenden mit der Salzbilanz = 0.

Da das Wasser von vornherein keine Salzkationen enthält und ihnen in einer 100proz. anionenpermeablen Membran der Weg in die Anodenzelle versperrt ist, so ist hier offenbar die Anwendung der aus „Lauge" aufgebauten zweiten Bilanzformel nicht sinnvoll.

Die Kathodengrenzschicht der Anodenmembran.

α) Die Membran ist 100proz. kationenpermeabel.

Grenzbedingung:

$$(n_v)_I = (n_{OH})_I = 0. \quad (n_H)_I = 1.$$

Die Substitution in Gl. (3a) liefert:

$$B_{IK} = -(n_u)_2 + (n_{OH})_2 + [(n_H)_I - (n_H)_2 - (n_{OH})_2]. \quad (15\,a)$$

Da

$$(n_H)_I \rangle\rangle [(n_H)_2 + (n_{OH})_2],$$

so resultiert: eine Salzabnahme, eine Wasserzunahme, eine starke Säurezunahme (fast der Elektrizitätsmenge entsprechend).

Die Substitution in Gl. (3b) liefert:

$$B_{IK} = (n_v)_2 + [(n_H)_I - (n_H)_2] + [(n_H)_2 + (n_{OH})_2 - (n_H)_I]. \quad (15\,b)$$

Resultat: Salzzunahme (nicht sinnvoll), Wasserzunahme, Laugenabnahme.

β) Die Membran ist 100proz. anionenpermeabel.

Grenzbedingung:

$$(n_u)_I = (n_H)_I = 0. \quad (n_v)_I + (n_{OH})_I = 1.$$

Die Substitution in Gl. (3a) liefert:

$$B_{IK} = -(n_u)_2 + [(n_{OH})_2 - (n_{OH})_I] + [(n_{OH})_I - (n_H)_2 - (n_{OH})_2]. \quad (15\,c)$$

Da

$$(n_{OH})_I \rangle [(n_H)_2 + (n_{OH})_2],$$

so resultiert: eine Salzabnahme, eine Wasserabnahme, eine schwache Säurezunahme.

Die Substitution in Gl. (3b) liefert:

$$B_{IK} = [(n_v)_2 - (n_v)_I] - (n_H)_2 + [(n_H)_2 + (n_{OH})_2 - (n_{OH})_I]. \quad (15\,d)$$

Resultat: Salzabnahme, Wasserabnahme, schwache Laugenabnahme.

Die Kathodenmembran.

Die Kathodenzelle enthält reines Wasser. Die Mittelzelle enthält die Lösung eines 1×1-wertigen Salzes. Die Füllung der Kathodenzelle mit reinem Wasser führt zu folgenden Bedingungen:

$$(n_u)_3 = (n_v)_3 = 0. \quad (n_v)_{II} = 0.$$

Die Anodengrenzschicht der Kathodenmembran.

α) Die Membran ist 100proz. kationenpermeabel.

Grenzbedingung:

$$(n_v)_{II} = (n_{OH})_{II} = 0. \quad [(n_u)_{II} + (n_H)_{II}] = 1.$$

Die Substitution in Gl. (4a) liefert:

$$B_{IIA} = [(n_u)_2 - (n_u)_{II}] - (n_{OH})_2 + [(n_H)_2 + (n_{OH})_2 - (n_H)_{II}]. \quad (16\,a)$$

Da

$$(n_u)_{II} \rangle (n_u)_2 \text{ und } (n_H)_{II} \rangle [(n_H)_2 + (n_{OH})_2],$$

so resultiert: eine Salzabnahme, eine Wasserabnahme, eine Säureabnahme (schwach).

Die Substitution in Gl. (4b) liefert:

$$B_{IIA} = -(n_v)_2 + [(n_H)_2 - (n_H)_{II}] + [(n_H)_{II} - (n_{OH})_2 - (n_H)_2]. \quad (16\,b)$$

Resultat: eine Salzabnahme, eine Wasserabnahme, eine Laugenzunahme (schwach).

β) Die Membran ist 100proz. anionenpermeabel.

Grenzbedingung:

$$(n_u)_{II} = (n_H)_{II} = 0. \quad (n_{OH})_{II} = 1. \quad [(n_H)_3 + (n_{OH})_3] = 1.$$

Die Substitution in Gl. (4a) liefert:

$$B_{IIA} = (n_u)_2 + [(n_{OH})_{II} - (n_{OH})_2] + [(n_H)_2 + (n_{OH})_2 - (n_{OH})_{II}]. \quad (16\,c)$$

Da

$$(n_{OH})_{II} \rangle\rangle (n_{OH})_2 \text{ und } (n_{OH})_{II} \rangle [(n_H)_2 + (n_{OH})_2],$$

so resultiert: eine Salzzunahme (nicht sinnvoll), eine Wasserzunahme, eine Säureabnahme (stark).

Die Substitution in Gl. (4b) liefert:

$$B_{IIA} = -(n_v)_2 + (n_H)_2 + [(n_{OH})_{II} - (n_H)_2 - (n_{OH})_2]. \quad (16\,d)$$

Resultat: eine Salzabnahme, eine Wasserzunahme, eine Laugenzunahme (stark). (Fast der Elektrizitätsmenge entsprechend.)

Die Kathodengrenzschicht der Kathodenmembran.

α) Die Membran ist 100proz. kationenpermeabel.

Grenzbedingung:

$$(n_v)_{II} = (n_{OH})_{II} = 0. \quad [(n_u)_{II} + (n_H)_{II}] = 1. \quad [(n_H)_3 + (n_{OH})_3] = 1.$$

Die Substitution in Gl. (5a) liefert:

$$B_{IIK} = (n_u)_{II} + (n_{OH})_3 + [(n_H)_{II} - (n_H)_3 - (n_{OH})_3]. \quad (17\,a)$$

Da

$$[(n_H)_3 - (n_{OH})_3] \rangle\rangle (n_H)_{II},$$

so resultiert: eine Salzzunahme (nicht sinnvoll), eine Wasserzunahme, eine Säureabnahme (stark).

Die Substitution in Gl. (5b) liefert:

$$B_{IIK} = 0 + [(n_H)_{II} - (n_H)_3] + [(n_H)_3 + (n_{OH})_3 - (n_H)_{II}]. \quad (17\,b)$$

Falls $(n_H)_{II} > (n_H)_3$ so resultiert: eine Wasserzunahme, eine Laugenzunahme (stark). Fast der Elektrizitätsmenge entsprechend.

β) Die Membran ist 100proz. anionenpermeabel.

Grenzbedingung:

$(n_u)_{II} = (n_H)_{II} = 0.\ (n_{OH})_{II} = 1.\ [(n_H)_3 + (n_{OH})_3] = 1.$

Die Substitution in Gl. (5a) liefert:

$$B_{IIK} = 0 + [(n_{OH})_3 - (n_{OH})_{II}] + 0. \quad (17c)$$

Da

$$(n_{OH})_{II} > (n_{OH})_3,$$

so resultiert nur eine Wasserabnahme.

Die Substitution in Gl. (5b) liefert:

$$B_{IIK} = 0 - (n_H)_3 + 0. \quad (17d)$$

Resultat: eine Wasserabnahme.

e) Die Bilanz in der 3-Zellenapparatur.

Die Kenntnis der vorher berechneten Einzelbilanzen der Grenzschichten gestattet uns, für jede Zelle einer 3-Zellenapparatur und jede beliebige Membrankombination die Bilanzierung durchzuführen.

In der folgenden Tabelle II sind die gefundenen Einzelbilanzen der Grenzschichten für das System: „Anode—Wasser—Membran—Salzlösung—Membran—Wasser—Kathode" (Fig. 4) eingetragen.

Tabelle II.

Anodenzelle	Anodenmembran	Mittelzelle		Kathodenmembran	Kathodenzelle
Wasserabnahme	100 Proz. kationenpermeabel	Salzabnahme Wasserzunahme Säurezunahme stark	Salzabnahme Wasserabnahme Laugenzunahme schwach	100 Proz. kationenpermeabel	Wasserzunahme Laugenzunahme stark
Wasserzunahme Säurezunahme stark	100 Proz. anionenpermeabel	Salzabnahme Wasserabnahme Säurezunahme schwach	Salzabnahme Wasserzunahme Laugenzunahme stark	100 Proz. anionenpermeabel	Wasserabnahme
Wasserabnahme	100 Proz. kationenpermeabel	Salzabnahme Wasserzunahme Säurezunahme stark	Salzabnahme Wasserzunahme Laugenzunahme stark	100 Proz. anionenpermeabel	Wasserabnahme
Wasserzunahme Säurezunahme stark	100 Proz. anionenpermeabel	Salzabnahme Wasserabnahme Säurezunahme schwach	Salzabnahme Wasserabnahme Laugenzunahme schwach	100 Proz. kationenpermeabel	Wasserzunahme Laugenzunahme stark

In der Fig. 4 sind die Bilanzen der Zellen für die verschiedenen Membrankombinationen — wie in Fig. 3 — schematisch dargestellt. Vergleicht man diese Bilder miteinander, so zeigt sich, daß auch hier die beste Reinigungswirkung erzielt wird, wenn die Anodenmembran 100proz. anionen- und die Kathodenmembran 100proz. kationenpermeabel ist (Fig. 4e). Der Salzgehalt ist zwar hier nicht kleiner als bei den 3 übrigen Membrankombinationen, aber die Neutralitätsstörung ist hier am geringsten. Besonders interessant ist die identische Bilanz der Mittelzellen in den Fig. 4e und 3e. Wenn die Membranen wirklich die obige unipolare Permeabilität besitzen, so ist die Reinigungswirkung der Elektrolyse auf die Mittelzelle unabhängig davon, ob sich in den Elektrodenzellen reines Wasser oder eine Salzlösung befindet. Um eine große Reinigungsgeschwindigkeit zu erzielen, wäre es demnach zweckmäßiger, die Elektrodenräume mit einer Salzlösung als mit reinem Wasser zu füllen, da man dann mit größeren Stromstärken arbeiten kann.

In der Anordnung 4d ist die Reinigungswirkung = 0.

Die unipolare Permeabilität bedingt ferner, daß die mit Wasser gefüllten Elektrodenzellen nach der Elektrolyse entweder elektrolytfrei bleiben oder eine reine Säure bzw. reine Lauge enthalten. Die Menge der gebildeten Säure bzw. Lauge entspricht fast immer der hindurchgeschickten Elektrizitätsmenge. Die Wasserbilanz entspricht auch hier dem Vorzeichen der Wandladung.

f) Die Bilanz in der 3-Zellenapparatur für das System: „Anode—Salzlösung—Membran—Wasser—Membran—Salzlösung—Kathode

Die vorher berechneten Einzelbilanzen kann man nun auch dazu benutzen, um für verschiedene andere Anordnungen der Zellen die Zellbilanzen zusammenzustellen.

In ähnlicher Weise könnte man auch das System: „Anode—Salzlösung—Membran—Salzlösung—Membran—Wasser—Kathode" beschreiben. Neue Gesichtspunkte werden jedoch kaum

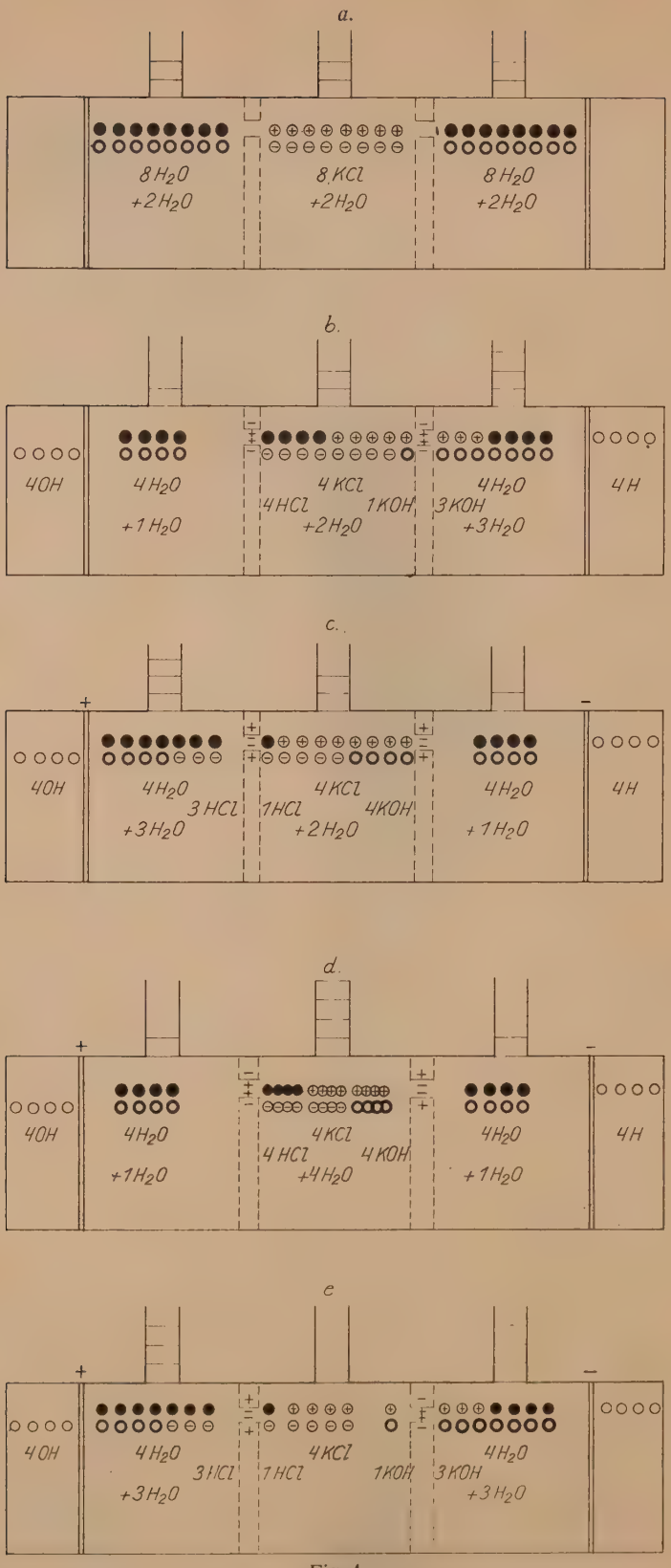


Fig. 4

zu erwarten sein. Auch die Bilanzierung einer Viel-Zellenapparatur wird sich mit Hilfe der bekannten Einzelbilanzen ohne besondere Schwierigkeiten durchführen lassen, sofern als Füllflüssigkeiten nur neutrale Salzlösungen und reines Wasser verwendet werden.

Werden statt der neutralen Salzlösungen reine Lösungen einer Säure oder einer Lauge benutzt, so werden auch hier die allgemeinen Bilanzformeln nicht ihre Anwendbarkeit verlieren, auch für saure und alkalische Salzlösungen werden sie unter bestimmten Bedingungen ihre Gültigkeit behalten. Treten jedoch mehr als vier Ionensorten in einer Zelle auf, so muß das allgemeine Formelsystem unter Berücksichtigung der neu hinzutretenden Überführungszahlen erweitert werden, was ohne Schwierigkeiten möglich ist. Ansätze hierzu wurden auch schon von Bethe und Toropoff gemacht, die sich aber auch hier nur für die Bilanzierung eines Systems interessierten, bei dem nur eine einzige Membran Anwendung fand. Besitzt die Membransubstanz einen amphoteren Charakter, so daß ihr Selektivitätsgrad von dem p_H-Wert der Flüssigkeit bestimmt wird, so muß diese Membran alle Zwischenzustände durchlaufen, die zwischen den hier behandelten Grenzfällen möglich sind.

4. Die Wirkung der bipolar-permeablen Membranen.

Die vorhergehenden Betrachtungen bezogen sich hinsichtlich der Grenzbedingungen stets auf streng unipolarpermeable Membranen, die entweder 100proz. kationen- oder 100proz. anionenpermeabel waren. Erreicht die Selektivität der Membranen nicht diesen hohen

Grenzwert, so wird im allgemeinen die Richtung der Änderungen nicht beeinträchtigt werden, wohl aber ihre Intensität. Die vorher rein unipolar bedingte Änderung des Salzgehaltes wird nun überlagert durch den bipolaren Salztransport der Elektrolyse und der Dialyse. Da aber mit abnehmender Elektrolytkonzentration (d. h. mit fortschreitender Reinigung eines Sols) die Selektivität einer bei hohen Elektrolytkonzentrationen bipolar-permeabelen Membran automatisch steigt, so ist auch für bipolar-permeabele Membranen bei geringen Salzkonzentrationen eine unipolare Permeabilität als Grenzfall zu erwarten. Wahrscheinlich steht mit diesem Vorgang die verschiedentlich beobachtete Abnahme des Dialysekoeffizienten mit sinkender Elektrolytkonzentration im engsten Zusammenhang. Berücksichtigt man ferner, daß der Selektivitätsgrad der in einer 3-Zellenapparatur verwendeten Membranen in den meisten Fällen ein recht unterschiedlicher und die Art ihrer Selektivität oft gar nicht bekannt ist, so wird es nicht verwunderlich sein, wenn in der Praxis der Anschluß an die Theorie oft verloren geht. Es lohnt sich nicht, hier noch weitere Membranenkombinationen zu diskutieren, sie müssen als Spezialfälle von Fall zu Fall behandelt werden.

Wir wollen hier jedoch noch kurz auf die Ergebnisse einiger Arbeiten eingehen, die für die praktische Beleuchtung des hier behandelten Problems von Wichtigkeit sind.

II. Die Ergebnisse verschiedener Experimental-Untersuchungen.

1. Bethe und Toropoff benutzten für ihre Messun-

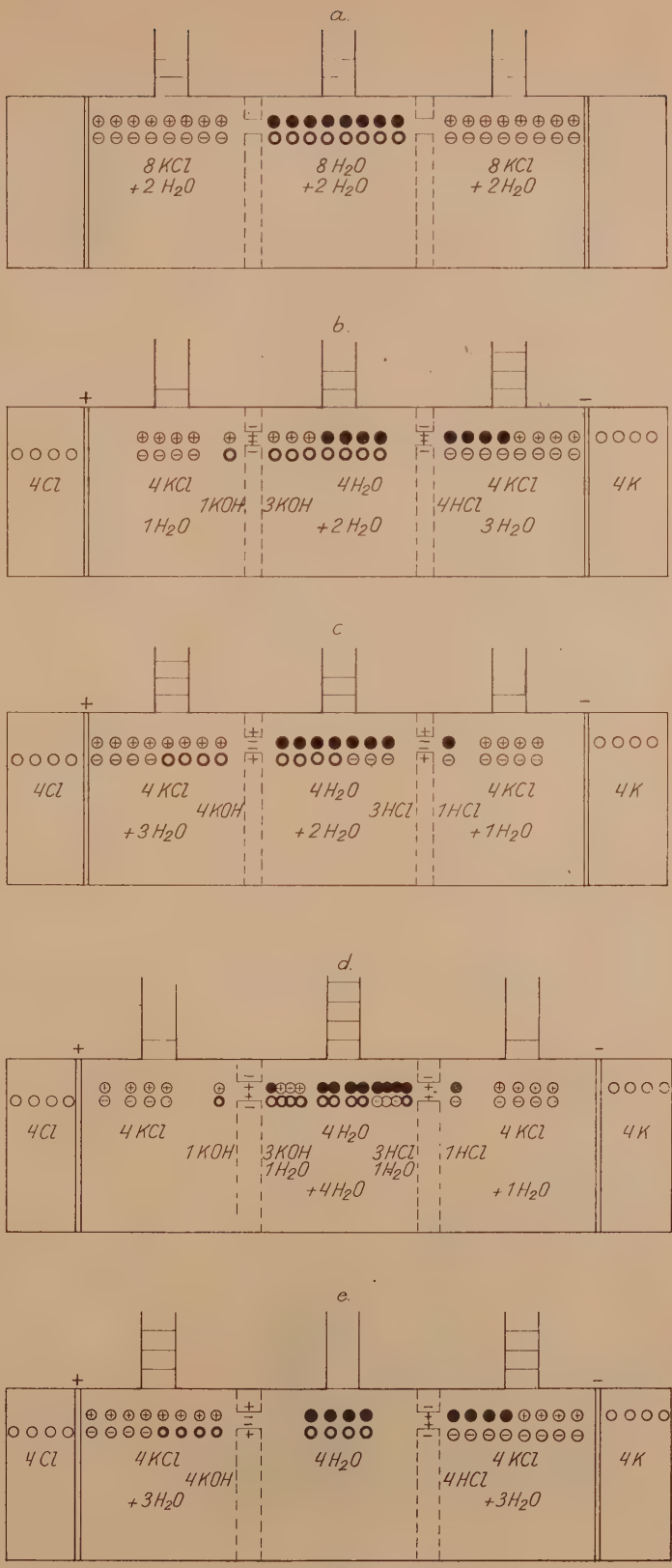


Fig. 5

gen die in den Fig. 6, 7, 8 abgebildeten Apparaturen.

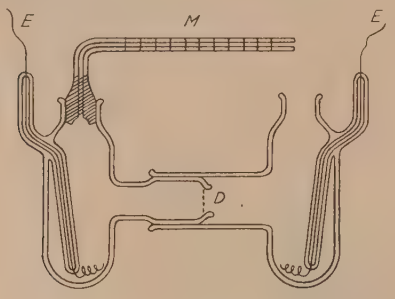


Fig. 6

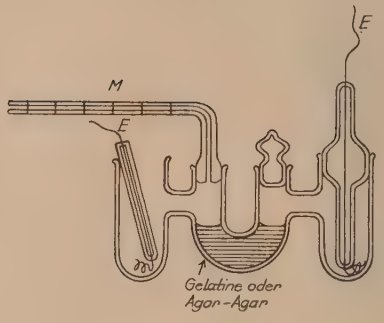


Fig. 7

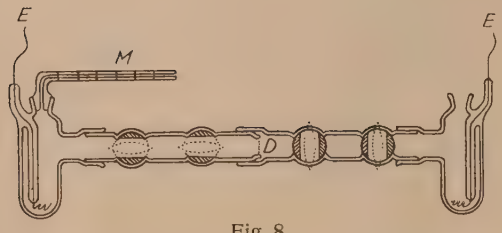


Fig. 8

D: Diaphragma. E: Elektroden. M: Meßkapillaren.

Die Verfasser messen die „Störungszeit", die nach Versuchsbeginn verstreicht, bis ein der Lösung zugesetzter Farbindikator umschlägt. Sie benutzen dazu Rosolsäure, und zwar 20 Tropfen einer 0,5proz. Lösung für 100 ccm Elektrolytlösung. (Alkali-Rotfärbung, Säure-Hellgelb.) Bei makroskopischer Beobachtung beträgt die Dicke der eben sichtbar rot gefärbten Schicht 0,02 cm und bei mikroskopischer Beobachtung 0,006 bis 0,007 cm. Außerdem wird die Neutralitätsstörung elektrometrisch verfolgt.

Folgende Ergebnisse verdienen besonders hervorgehoben zu werden, vgl. dazu die Bilanzbilder der Fig. 3:

a) Schaltet man in eine neutrale Elektrolytlösung ein Diaphragma aus Pergament, Kollodium, Gelatine, Schweinsblase, Eiereiweiß, Agar-Agar, Kohle oder Ton, so nimmt die H-Ionenkonzentration in der Anodengrenzschicht ab und in der Kathodengrenzschicht zu. Die Größe der Störung kann bis zu 3 Zehnerpotenzen betragen.

b) Die Störungszeit, beurteilt nach dem Umschlag der Rosolsäure, nimmt mit wachsender Spannung auf einer gleichseitigen Hyperbel ab. Die Ausnutzung der Strommenge nimmt bei Kollodium und Pergament mit wachsender Spannung ab und bei Gelatine zu.

Die kleinste Spannung, bei der noch eine Störung zu beobachten war, betrug bei Pergament 1 Volt, bei 13 cm Elektrodenabstand. Bei den anderen Diaphragmen lag sie höher.

c) Die Dicke des Diaphragmas ist ohne Einfluß.

d) Mit zunehmender Salzkonzentration nehmen die Störungszeiten bei konstantgehaltender Spannung ab. Die für die Störung benötigten Elektrizitätsmengen nehmen jedoch wesentlich zu (d. h. die bipolare Permeabilität nimmt zu.)

e) Je höher die Temperatur, desto schneller erfolgt die Neutralitätsstörung. Bei Gelatine nehmen die Störungszeiten in der Nähe des Schmelzpunktes stark zu. Nach dem Schmelzen tritt keine Störung mehr ein.

f) Die Neutralitätsstörung wird am meisten durch die 3-wertigen, weniger durch die 2-wertigen und am wenigsten durch die 1-wertigen Anionen gefördert.

Zitrat $PO_4''' > C_2O_4'' > SO_4'' > J' \; Br' > Cl' > NO_3'$.

Bei den Kationen ist der Wertigkeitseinfluß gerade umgekehrt:

$NH_4^+ > Li^+ > K^+ > Cs^+ > Na^+ > Mg^{++} > Ba^{++} > Ca^{++} > La^{+++} > Co(NH_3)_6^{+++}$.

Bei Gelatine wurde eine Umkehr des Störungsortes, d. h. Auftreten alkalischer Reaktionen auf der Kathodenseite beobachtet, wenn als Elektrolyt mehrwertige Kationen in Verbindung mit 1-wertigen Anionen angewandt wurden.

g) Bei allen untersuchten Diaphragmen ist die Größe der Konzentrationsänderungen aller Ionensorten und der Wasserbewegung von der H-Ionenkonzentration der Ausgangslösung abhängig.

α) Bei Kollodium, Holz und Kohle bleibt es bei einer Größenänderung. Die Richtung der Konzentrationsänderung und der Wasserbewegung bleibt immer gleich: die Zunahme erfolgt auf der Kathodenseite des Diaphragmas.

β) Bei allen anderen untersuchten Materialien (Gelatine, Eiereiweiß, Schweinsblase und Gips) wird auch die Richtung geändert: bei hoher

H-Ionen-Konzentration erfolgt die Zunahme aller Ionensorten und des Wassers auf der Anodenseite, bei niederer H-Ionenkonzentration gilt das Umgekehrte (vgl. Fig. 9 der vorhergehenden Mitteilung!). Die Lage des isoelektrischen Punktes hängt von der Art der anwesenden Ionen ab. Mehrwertige Anionen verschieben ihn nach der sauren, mehrwertige Kationen nach der alkalischen Seite.

γ) Mit zunehmender Konzentration des Neutralsalzes (NaCl) in der Ausgangslösung werden die Konzentrationsänderungen pro Coulomb geringer und der isoelektrische Punkt verschiebt sich nach der sauren Seite.

h) Mit der Verdichtung des Diaphragmenmaterials (Gelatine verschiedener Konzentration) nimmt die Größe der Konzentrationsänderung zu (d. h. die unipolare Permeabilität wächst!).

i) Die qualitative Übereinstimmung zwischen der Theorie und dem Versuch ist vollkommen. Quantitativ wurden bis zu 27 Proz. der berechneten Konzentrationsänderungen bei 0,01 n Lösungen gefunden. Bei sehr verdünnten Lösungen, für welche die Gleichungen allein Gültigkeit haben, dürfte die Übereinstimmung größer sein.

k) Wird eine Elektrolytlösung durch ein Diaphragma hindurchgepreßt, so entstehen zu beiden Seiten entgegengesetzte Konzentrationsänderungen der vorhandenen Ionensorten. Diese Konzentrationsänderungen können ganz oder teilweise als Ursache der Strömungsströme angesehen werden.

2. Freundlich und Loeb[2]) kennzeichnen ihre Problemstellung folgendermaßen:

„Wir haben es uns in der vorliegenden Untersuchung zur Aufgabe gemacht, die Vorgänge in der Mittelkammer zu studieren, bei Anwendung verschiedener Elektrolyte. Um einen genügend großen Stromdurchgang zu erzielen, müssen die Elektroden ziemlich nahe an die Membranen herangebracht werden (in etwa 0,5 cm Entfernung). Es ist hierbei nicht ausgeschlossen, daß die an den Elektroden sich bildenden sekundären Produkte der Elektrolyse zu Störungen infolge Einwirkungen auf die Membranen führen können. Es gab deshalb zwei Arbeitsmöglichkeiten: entweder dafür Sorge zu tragen, daß die an den Elektroden entstehende Säure bzw. Alkali nicht bis an die Membran gelangt bzw. mit unpolarisierbaren Elektroden zu arbeiten und unter solchen Bedingungen die Vorgänge in der Mittelkammer zu verfolgen, dann hätte man aber Bedingungen geschaffen, die man beim praktischen Arbeiten nicht realisieren kann. Oder aber, man arbeitet so, wie man bei der Elektrodialyse praktisch vorgeht, dann muß man aber in Kauf nehmen, keine theoretisch einwandfreie Deutung der Vorgänge an den Membranen geben zu können. Wir zogen trotz dieses Nachteils die zweite Untersuchungsart vor, da uns daran lag, festzustellen, inwieweit die Elektrodialyse praktisch zu verwerten ist."

Für die kritische Bewertung der Versuchsergebnisse hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit bei der Prüfung der Theorie der Neutralitätsstörung sind die obigen einschränkenden Bemerkungen der Verfasser sehr zu beachten. Trotzdem wollen wir kurz auf die Beobachtungen eingehen und sie in Form eines Schemas übersichtlich darstellen.

„Versucht man sich ein Bild zu machen von den Vorgängen, die sich bei den beschriebenen Versuchen an den Membranen abspielen, so wird man dazu neigen, auf die Versuche und Anschauungen von Bethe und Toropoff zurückzugreifen. Ganz analoge Verhältnisse hat man bei der Elektrodialyse jedoch nicht, denn bei Bethe und Toropoff handelt es sich darum, daß eine Membran in eine Elektrolytlösung eingeschaltet wird, und daß zu beiden Seiten der Membran die Elektroden sich in der Elektrolytlösung befinden... Bei der Elektrodialyse aber ist die Anordnung die folgende: Anode im destillierten Wasser—Membran—Elektrolytlösung—Membran—Kathode in destilliertem Wasser ... Ein weiterer Umstand, der ein theoretisches Eindringen in die Erscheinung erschwert, ist die Tatsache, daß man mit einer Umladung der Membran während der Elektrodialyse rechnen muß ... Es ist zur Zeit nicht möglich, eine einwandfreie Erklärung für die Vorgänge bei der Elektrodialyse zu geben."

Wenn wir auch mit den Verfassern der Ansicht sind, daß die vorliegenden Versuchsausführungen „keine einwandfreie Deutung der Vorgänge an den Membranen geben kann", so glauben wir doch, daß die Ergebnisse in groben Zügen den Forderungen der Theorie gerecht werden:

Versuch Nr. 1 zeigt normale Reaktionsstörung entsprechend der Fig. 4b.

Versuch Nr. 3 zeigt normale Reaktionsstörung entsprechend der Fig. 4c.

Versuch Nr. 4 zeigt anfangs normales Verhalten entsprechend der Fig. 4c. gegen Ende infolge einer Umladung normales Verhalten entsprechend der Fig. 4b.

Versuch Nr. 7b zeigt normales Verhalten entsprechend der Fig. 4e.

Versuch Nr. 8 zeigt normales Verhalten entsprechend der Fig. 4e.

Versuch Nr. 9 zeigt normales Verhalten entsprechend der Fig. 4d.

Die alkalische Reaktion in den Versuchen Nr. 5, 7a und 10 kann darauf beruhen, daß die negative Pergamentmembran nicht so selektiv kationenpermeabel ist wie die positive Gelatine-Membran hinsichtlich der Anionen. Umpolung muß eine Säuerung in der Mittelzelle hervor-

[2]) H. Freundlich und F. Farmer Loeb, Über Elektrodialyse, Biochem. Z. **150**, 522 (1924).

Tabelle III.

Nr.	Pt-Anode H_2O Anodenmembran	Mittelzelle durchrührt: Füllung Spannung	Zeit Min.	Amp. 10^3	Reaktion p_H	Pt-Kathode H_2O Kathodenmembran
1	Pergamentpapier (Schleicher und Schüll II.) ⊖	50 ccm 0,5 Proz. NaCl 12 Volt	0	12	—	Pergamentpapier ⊖
			5	23	3,26	
			15	22	3,00	
			25	23	2,79	
2	Mit Chromgelatine imprägn. Wollstoff ⊕? 10 g Gelatine 3 g $(NH_4)_2Cr_2O_7$ 5 g Glyzerin 100 g H_2O	50 ccm 0,5 Proz. NaCl 60 Volt	0	12	—	Mit Chromgelatine imprägn. Wollstoff ⊕?
			5	120	3,80	
			10	270	—	
			15	318	2,39	
			20	138	—	
			25	78	3,20	
3	Mit Chromgelatine imprägn. Wollstoff (garantiert rein) ⊕	50 ccm 0,5 Proz. NaCl 60 Volt	0	3	—	Mit Chromgelatine imprägn. Wollstoff (garantiert rein) ⊕
			2	25	—	
			5	40	8,20	
			11	108	10,32	
			20	294	10,30	
4	Schweinsblase ⊕	50 ccm 0,5 Proz. NaCl 60 Volt	0	84	Reaktion gegen Lackmus alkalisch	Schweinsblase ⊕
			1	120		
			2	132	alkalisch	
			6	240	alkalisch	
			12	240	neutral	
	? ⊖		16	240	sauer	⊖?
			25	138	sauer	
			30	108	sauer	
5	Chromgelatine + Wollstoff (rein oder unrein) (⊕)	50 ccm 0,5 Proz. NaCl 12 Volt	0	28	—	Pergamentpapier ⊖
			5	36	10,18	
			10	33	—	
			15	36	11,05	
			20	34	—	
			25	38	11,25	
6	Pergamentpapier ⊖	50 ccm 0,5 Proz. NaCl 12 Volt	0	12	—	Chromgelatine + Wollstoff (rein oder unrein) ⊕
			5	9	4,11	
			10	8	—	
			15	8	3,44	
			20	8	—	
			25	8	3,35	
7a	Chromierte Gelatinemembran nach Ruppel ⊕	50 ccm 0,5 Proz. KCl 60 Volt	0	34	—	Pergament ⊖
			3	70	8,11	
			6	132	10,33	
			10	240	11,13	
7b		50 ccm 0,5 Proz. Na_2SO_4 60 Volt	0	14	—	
			5	32	6,13	
			10	41	6,39	
			15	50	6,63	
			20	55	9,18	
			0	17	—	
			5	30	6,25	
			10	39	6,34	
			15	47	5,52	
			20	60	4,25	
8	Chromierte Gelatinemembran nach Ruppel ⊕	50 ccm 0,5 Proz. $CH_3 \cdot COONH_4$ 120 Volt sauer	0	48	4,77	Pergament ⊖
			1	24	—	
			5	37	4,81	
			15	37	4,77	
			23	36	4,74	

Tabelle III (Fortsetzung).

Nr.	Pt-Anode H_2O Anodenmembran	Mittelzelle durchrührt: Füllung Spannung	Zeit Min.	Amp. 10^3	Reaktion p_H	Pt-Kathode H_2O Kathodenmembran
9	Pergament ⊖	50 ccm 0,5 Proz. $CH_3 \cdot COONH_4$ 120 Volt sauer	0	52	4,80	Chromierte Gelatinemembran nach Ruppel ⊕
			1	19	—	
			5	17	4,80	
			15	18	4,80	
10a	Chromierte Gelatine nach Ruppel ⊕	50 ccm 0,1 Proz. NaCl 60 Volt	0	16	—	Pergamentpapier ⊖
			1	15	—	
			2	15	5,78	
			4	17	8,31	
			5	16	8,90	
10b		50 ccm 0,1 Proz. NaCl 120 Volt	0	40	—	
			1	37	—	
			2	58	8,64	
			4	81	9,11	
			5	74	10,77	
10c		50 ccm 0,5 Proz. NaCl 60 Volt	0	—	—	
			1	43	—	
			2	45	6,59	
			4	58	9,73	
			5	63	10,14	
10d		50 ccm 0,5 Proz. NaCl 120 Volt	0	48	—	
			1	48	—	
			2	78	9,19	
			4	180	11,16	
			5	198	11,46	
11a	Pergamentpapier ⊖	50 ccm Serum 1:10 12 Volt	0	1	7,35 leicht	Pergamentpapier ⊖
			15	2	7,12 getrübt	
			30	4	7,07 trübe	
			60	4	6,61 trübe	
11b		50 ccm Serum 120 Volt	0	24	7,34 trübe	
			5	30	6,51 trübe	
			15	29	4,81 trübe	
			20	24	4,01 wasserklar (Peptisation)	
12a	Chromierte Gelatine nach Ruppel ⊕	50 ccm Serum 120 Volt	0	24	7,60	Pergamentpapier ⊖
			5	45	7,46	
			20	28	6,78	
			40	8	6,71	
12b			0	18	—	
			5	66	7,66	
			11	48	9,02	
			26	16	9,20	
			75	3	7,66	

rufen: Nr. 6. Die unter Nr. 7b beschriebenen Versuche zeigen gegen Ende entgegengesetztes Verhalten, das nicht leicht zu erklären ist. Dasselbe gilt auch für die saure Reaktion des Versuches Nr. 2.

Die Elektrodialyse des Serums (Nr. 11 und 12) ist mit den übrigen Versuchen nicht zu vergleichen, da es sich hier um gepufferte Lösungen handelt, die nur sehr langsam auf Neutralitätsstörungen ansprechen.

3. Ettisch[3]) benutzte bei seinen Untersuchungen die Ruppel'sche Anodenmembran, d. h. eine „Wollmembran, auf die eine Chromgelatinemasse verstrichen und die dann längere Zeit dem Tageslicht ausgesetzt worden war" und auf der Kathodenseite eine Pergamentmembran.

[3]) G. Ettisch und W. Beck, Zur Frage der Fraktionierung der Serumproteine, I. Die Elektrodialyse, II. Zur Theorie der Elektrodialyse, Biochem. Z. **171**, 443 und **171**, 454 (1926).

Die Ergebnisse werden jedoch auch hier durch die chemische Inkonstanz der Anodenmembran (Abgabe von NH_4-Ionen usw.) und die unkontrollierbare Veränderung ihres Selektivitätsgrades derartig kompliziert, daß die beobachteten Reaktionsstörungen nur ganz grob mit der Theorie in Einklang zu bringen sind.

4. Bessere Ergebnisse erzielten Ettisch, Bradfield und Ewig[4]) mit hämoglobin- und eiweißhaltigen Kollodiummembranen vor der Anode.

„Die Flüssigkeit in der Mittelkammer wird unter Umständen weder ausgesprochen sauer noch alkalisch, sondern geht gleichmäßig vom p_H des ursprünglichen Serums — etwa 7 bis 8 — zu einem p_H-Wert von etwa 5 über.

Diese Membrankombination würde also dem Schema der Fig. 4e nahe kommen. „Die Annahme, daß sich eiweißhaltige Membranen ventilartig verhalten, erwies sich als unrichtig. Sie folgen nicht unmittelbar der Reaktion in der Mittelzelle, weil während der ganzen Dauer der Elektrodialyse sich die Anodenmembran in einer sauren Flüssigkeit, die Kathodenmembran in einer alkalischen Flüssigkeit befinden" (vgl. Fig. 4e).

5. Diese Feststellung entnehmen die Verfasser einer für uns recht wertvollen Arbeit Bradfield's[5]), der die Elektrodialyse an einem relativ einfachen System untersuchte und die Reaktionsstörung gleichzeitig für die drei Zellen quantitativ ermittelte.

Der Verfasser verwendet einen größeren Elektrodialysierapparat nach Wo. Pauli und führt die Elektrodialysen unter folgenden Versuchsbedingungen aus:

Kathodenmembran:
stets Pergament.

Anodenmembran:
a) Pergament (P) oder
b) Kollodium (K) oder
c) Hämoglobin-Kollodium (HK).

Die beiden ersteren sind als negative Membranen selektiv kationenpermeabel, die letztere ist als positive Membran selektiv anionenpermeabel. Sie wurde durch 40stündige Behandlung einer „geeignet getrockneten" Kollodiummembran mit 2proz. Hämoglobinlösung gewonnen. „Gute Membranen sind blutrot gefärbt. Sie sind recht beständig, nach monatelangem Gebrauch als Anodenmembran konnten durchaus übereinstimmende Versuche mit derselben Membran erzielt werden". Der isoelektrische Punkt des Hämoglobins liegt bei $p_H = 6{,}8$.

Versuchsdauer: 20 Minuten bei 120 Volt. Membranfläche: 25 qcm. Abstand der Membranen: 6 cm. Inhalt der Zellen: 110 ccm. Füllung der Zellen: Anodenzelle 100 ccm dest. Wasser; Mittelzelle 100 ccm 0,025 n Salzlösung, Rührung; Kathodenzelle 100 ccm dest. Wasser.

Die Elektrizitätsmenge wird in einem J_2-Coulombmeter gemessen. Nach jedem Versuch werden die Zellen schnell entleert, die Volumänderung der Füllung wird gemessen und die Säure- bzw. Alkalimenge titriert. Ob die Elektroden in einer besonderen Kammer untergebracht sind oder ob die Elektrodenzelle auch die Anode und die Kathodenzelle die Kathode enthält, können wir mit Sicherheit nicht aus den Angaben des Verfassers entnehmen. Vermutlich handelt es sich um die letztere Anordnung mit unpolarisierbaren Elektroden.

In der Tabelle IV sind die Ergebnisse enthalten. In der letzten Spalte ist die „elektrodialytische Wirksamkeit", d. h. der Quotient aus der Summe der überführten Säure und Alkalimenge und der abgeschiedenen Jodmenge — sämtliche Mengen in g/Äquivalenten gerechnet — eingetragen, dessen Grenzwert, dem Faraday-Gesetz entsprechend, höchstens 1 betragen kann.

Wie kommt es, daß dieser Quotient bei der Hämoglobinmembran und bei den Salzen der schwachen Säuren größer als 1 ist?

Weshalb wirkt die amphotere Hämoglobinmembran in elektroosmotischer Hinsicht immer als positive Membran (Δv ist ja stets negativ), obwohl die Reaktion in der Mittelzelle sauer oder alkalisch sein kann?

„Um diese Tatsachen deuten zu können, sei der Mechanismus der Elektrodialyse näher betrachtet. Man hat bisher die Versuchsanordnung von Bethe und Toropoff zum Vergleich herangezogen, um die Wirkung der Membranen bei der Elektrodialyse zu erklären, aber dies nicht mit vollem Recht, wie schon Reiner (Kolloid-Z. **40**, 123, 1926) zutreffend bemerkt. Dort tauchen eine Membran und die beiden Elektroden in dieselbe Elektrolytlösung, während bei der Elektrodialyse zwei Membranen vorhanden sind, die einerseits an die Elektrolytlösung, anderseits an reines Wasser grenzen: in letzteres tauchen auch die Elektroden. Die Ionenwanderung unter dem Einfluß des elektrischen Stromes ist der Umstand, der bei der Elektrodialyse alle anderen Einflüsse an Bedeutung übertrifft, wie gleichfalls bereits Reiner richtig hervorgehoben hat, ohne freilich alle daraus folgenden Schlüsse zu ziehen.

Es seien die Veränderungen, die bei der Elektrodialyse in den verschiedenen Kammern auftreten, schematisch betrachtet:

[4]) G. Ettisch, R. Bradfield und W. Ewig, Zur Frage der Elektrodialyse des Serums, Kolloid-Z. **45**, 141 (1928).

[5]) R. Bradfield, Zur Theorie der Elektrodialyse, Naturw. **1928**, 404.

Tabelle IV.

Kathodenmembran stets: Pergament Anodenmembran Strommenge: J_2 in ccm 0,1 n-Lösung J	Anodenzelle Säuremenge in ccm 0,1 n-Lösung S	Mittelzelle Säure- bzw. Laugenmenge in ccm 0,1 n-Lösung M	Mittelzelle Volumänderung der Füllung in ccm Δv	Kathodenzelle Laugenmenge in ccm 0,1 n-Lösung L	$\frac{S+L}{J}$
		NaCl			
P	64,7	8,2	11,8	0	18,2	0,41
K	77,6	13,7	7,2	+ 3	22,1	0,46
HK	54,5	19,4	0,35	—10	19,6	0,71
		Na_2SO_4			
P	41,1	4,1	12,5	0	15,2	0,47
K	61,0	11,8	8,9	+ 3	19,2	0,52
HK	46,3	19,0	1,8	— 6	20,4	0,85
		NaH_2PO_4 (sauer)			
P	34,8	1,8	8,6	0	16,3	0,52
K	37,2	1,9	12,7	+ 5	14,6	0,45
HK	35,3	18,5	1,6 basisch	—17	16,4	0,98
		Na_2HPO_4 (basisch)			
P	12,4	1,0	6,7	0	5,88	0,56
K	31,4	4,9	9,3	+ 3	14,00	0,60
HK	11,6	9,9	2,35 basisch	— 8	5,96	1,37
		$NaCH_3COO$ (basisch)			
P	6,8	0,8	3,8	0	3,33	0,62
K	11,6	1,7	3,5	+ 4	5,66	0,62
HK	12,4	10,3	2,6 basisch	—22	6,45	1,32

Fig. 9a stellt den Zustand vor dem Einschalten des Stromes dar, Fig. 9b nach dem Einschalten. Es wurde stets damit gerechnet, daß ein Überschuß an Cl-Ionen sehr bald im Anodenraum erscheinen müsse. Dagegen wurde nicht bedacht, daß auch in der Mittelzelle in der Nähe der Anodenmembran ein Überschuß von Cl-Ionen auftreten muß, weil ja dort die K-Ionen abwandern. Um die elektrische Neutralität aufrecht zu erhalten, tritt Hydrolyse ein, es wird also die Anodenmembran auf beiden Seiten von einer sauren Lösung umspült. In entsprechender Weise hat man an der Kathodenseite einen Überschuß an K-Ionen, die Kathodenmembran befindet sich in einer alkalischen Lösung. Der Verfasser beweist dies auf zweierlei Weise:

a) durch Verwendung zweier Kollodiummembranen, die mit Methylrot angefärbt waren. Die Mittelzelle enthielt ein AgarGel, das 0,025 n an KCl war. „Wenige Sekunden nach Stromschluß zeigte die Kathodenmembran die gelbe Farbe des Alkalis, die Anodenmembran die violettrote der Säure. Sehr rasch erschien im Agargel der Mittelzelle an der Kathodenmembran eine gelbe alkalische Zone, die sich nach der Anode zu ausbreitete, umgekehrt an der Anodenmembran eine saure Zone, die sich in entgegengesetzter Richtung bewegte."

b) „Füllt man die Mittelzelle mit der Lösung eines Salzes, dessen Metall ein schwer lösliches Hydroxyd gibt — $MgSO_4$, $CuSO_4$, $AgNO_3$ — während die Elektrodenzellen stets destilliertes Wasser enthalten, so erscheint sehr bald in der Mittelzelle in der Nähe der Kathodenmembran ein Niederschlag von Hydroxyd,

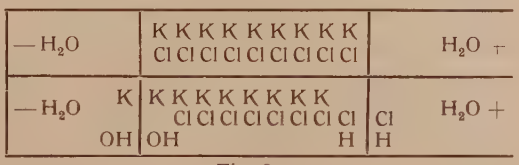


Fig. 9

umgekehrt bei Salzen, deren Anion eine schwer lösliche Säure gibt, wie K-Benzoat, in der Mittelzelle eine Abscheidung der Säure dicht an der Anodenmembran."

„Es folgt aus diesem allen, daß während der ganzen Dauer der Elektrodialyse unabhängig von der Reaktion der Mittelzelle, sich die Anodenmembran in einer sauren Flüssigkeit befindet, die Kathodenmembran in einer alkalischen. Hieraus läßt sich ohne weiteres erklären, daß die Hämoglobinmembran an der Anodenseite in allen Fällen positiv geladen ist: Da der isoelektrische Punkt des Hämoglobins nur wenig vom Neutralpunkt abweicht, das Hämoglobin ferner sich auf der sauren Seite positiv, auf der alkalischen negativ auflädt, und die Hämoglobinmembran sich stets in einer sauren Lösung befindet, so wird ihre Ladung unverändert positiv sein. Aber auch das auffallende Verhalten der Salze schwacher Säuren, d. h. der bei ihnen auftretende ungewöhnlich hohe Wert der elektrodialytischen Wirksamkeit wird verständlich. In der sauren Flüssigkeit an der Anodenmembran findet sich notwendig ein erheblicher Anteil an undissoziierter Säure. Diese wird durch die elektroosmotisch überführte Flüssigkeitsmenge in den Anodenraum gebracht

und erhöht so die dort gefundene Säuremenge über die hinaus, die durch den Ionentransport hineingelangt ist. Ob diese Beziehung streng quantitativ gilt, bedarf vielleicht noch weiterer Prüfung."

Befassen wir uns zunächst mit der Ansicht, daß die von Bethe und Toropoff aufgestellte Theorie „nicht mit vollem Recht zur Erklärung der elektrodialytischen Wirkung heranzuziehen sei", so können wir dieser Ansicht ganz und gar nicht zustimmen. Bethe und Toropoff befassen sich zunächst gar nicht mit der gebräuchlichen elektrodialytischen Anordnung, sondern nur mit der Neutralitätsstörung beiderseits einer Einzelmembran, wenn man aber ihre Formulierungen folgerichtig auf andere Membranenkombinationen überträgt, wie wir es hier wohl erstmalig ausgeführt haben, so kann man für jede beliebige elektrodialytische Anordnung die zugehörige Salz-, Wasser- und Säurebilanz aufstellen und das zugehörige Schema zeichnen. Vergleicht man nun die von Bradfield gefundenen Ergebnisse mit dem von uns gezeichneten Schema (Fig. 4), so stimmen Theorie und Praxis fast immer in qualitativer — oft auch in quantitativer Hinsicht vollkommen überein. Daß von Bradfield gegebene Schema (Fig. 9) ist nur eine ganz rohe Schematisierung des ersteren, das qualitativ mit der Fig. 4e übereinstimmt, und sich im allgemeinen auf bipolar permeabele membraner bezieht. Betrachten wir noch einmal die Werte der von Bradfield gemessenen Säure- bzw. Laugenmenge, so scheint eine leicht erkennbare Regelmäßigkeit dem Verfasser entgangen zu sein:

Addiert man die Säuremenge in der Anodenzelle und in der Mittelzelle, so ist ihre Summe in den meisten Fällen praktisch identisch mit der Laugenmenge in der Kathodenzelle. Reagiert die Mittelzelle alkalisch, so ist die Summe der Laugenmenge in der Kathodenzelle und in der Mittelzelle nahezu identisch mit der Säuremenge in der Anodenzelle. Mißt man die „elektrodialytische Wirksamkeit" nicht — wie es Bradfield tut — durch den Quotienten $(S+L)/J$, sondern durch den Ausdruck $(S+M+L)/J$, so resultieren die Daten der Tabelle V.

Fast die Hälfte aller Versuche zeigt nun eine elektrodialytische Wirksamkeit von dem theoretischen Grenzwert = 1. Starke Überschreitungen dieses Wertes zeigen nur die beiden alkalisch reagierenden Lösungen von Na_2HPO_4 und CH_3COONa bei Verwendung der Hämoglobin-Membran.

Wenn diese Überschreitungen nicht auf Titrationsfehler der hydrolysierenden Salze zurückzuführen sind, die dann auch bei den übrigen Versuchen zu berücksichtigen wären, so kann man zunächst an der von Bradfield gegebenen Erklärung festhalten. Es ist möglich, daß sich diese Anomalien jedoch noch anders klären werden, wenn man die elektrodialytische Bilanzierung, die wir bislang nur für neutrale Salzlösungen beschrieben haben, auch auf sauer bzw. alkalisch reagierende Salzlösungen ausdehnt.

Tabelle V.

Anodenmembran	$S+M$	L	$L+M$	S	$(S+M+L)/J$	$(S+L)/J$
			NaCl			
Pergament	20,0	18,2	—	—	0,59	0,41
Kollodium	20,9	22,1	—	—	0,554	0,46
Hämoglobin-Kollod.	19,75	19,6	—	—	0,721	0,71
			Na_2SO_4			
Pergament	16,6	15,2	—	—	0,775	0,47
Kollodium	20,7	19,2	—	—	0,654	0,52
Hämoglobin-Kollod.	20,8	20,4	—	—	0,890	0,85
			NaH_2PO_4			
Pergament	10,4	16,3	—	—	0,766	0,52
Kollodium	14,6	14,6	—	—	0,784	0,45
Hämoglobin-Kollod.	—	—	18,0	18,5	1,032	0,98
			Na_2HPO_4			
Pergament	7,7	5,88	—	—	1,095	0,56
Kollodium	14,2	14,0	—	—	0,90	0,60
Hämoglobin-Kollod.	—	—	8,31	9,9	1,57	1,37
			$NaCH_3COO$			
Pergament	4,6	3,3	—	—	1,165	0,62
Kollodium	5,2	5,66	—	—	0,935	0,62
Hämoglobin-Kollod.	—	—	9,05	10,3	1,56	1,32

Wenn man nun einwendet, daß sich in den mit 2 Pergament- bzw. mit 2 Kollodiummembranen ausgeführten Versuchen keine Säure in der Anodenzelle bilden darf, so ist darauf zu erwidern, daß man diese Erscheinung auf eine sich allmählich vollziehende Umladung der Anodenmembran zurückführen kann, während die Kathodenmembran in ihrer alkalischen Umgebung während der ganzen Versuchsdauer ihre negative Ladung bzw. ihre selektive Kationenpermeabilität behält.

Das Ergebnis wäre dann eine Kombination der Fig. 4e mit Fig. 4b. Die geringe Alkalität der Neutralsalzlösungen in der Mittelzelle bei Verwendung einer Hämoglobin-Membran ist vielleicht eine Folge der nicht 100proz. Kationenpermeabilität des Pergamentpapiers und der hohen Anionenselektivität der Hämoglobin-Kollodium-Membran. Die Wasserbilanz der Mittelzelle beträgt für die Versuche mit Pergamentpapier in Übereinstimmung mit der Theorie $\Delta_v = 0$ (vgl. Fig. 4b). Da wir aber annehmen, daß sich die Anodenmembran allmählich umlädt, so müßte eine Wasserabnahme erfolgen und Δv negativ werden. Bei den Kollodiummembranen werden stattdessen sogar schwache Volumenzunahmen — positive Δv-Werte — gemessen. Die Hämoglobin-Kollodiummembranen zeigen hingegen wieder in Übereinstimmung mit der Theorie stark negative Δv-Werte.

Da das dest. Wasser in den Elektrodenräumen nie salzfrei ist, so ist bei der Bilanzierung des Systems H_2O—Membran—Salzlösung —Membran—H_2O auch die Bilanz des Systems Salzlösung—Membran—Salzlösung—Membran—Salzlösung zu berücksichtigen.

Zusammenfassend äußert sich Bradfield folgendermaßen:

„Es geht jedenfalls aus diesen Versuchen hervor, wie man im Gegensatz zu den Ausführungen Reiner's, bei geeigneter Wahl der Membranen wohl erreichen kann, daß Anion und Kation mit ungefähr der gleichen Geschwindigkeit elektrodialytisch entfernt werden und die Reaktion der Flüssigkeit in der Mittelkammer nicht allzu stark verschoben wird. Freilich dürfte, streng genommen, für jedes Salz ein besonderes Membranpaar notwendig sein. Für Salze, wie NaCl, Na_2SO_4, $NaHSO_4$, NaH_2PO_4, erfüllt eine Hämoglobinmembran an der Anodenseite, eine Pergamentmembran an der Kathodenseite, die gestellten Forderungen." Wir möchten hinzufügen, daß für die Wahl der richtigen Membran die Kenntnis des Dialysepotentials und die Kenntnis bzw. ungefähre Abschätzung der Überführungsbilanzen für die in Frage stehenden Ionen von grundlegender Bedeutung ist.

6. Vor kurzer Zeit veröffentlichte L. Kratz[6]) eine Untersuchung über die Reinigung von Kolloiden durch Elektrodialyse.

Der Verfasser benutzte den von H. Brintzinger konstruierten Schnelldialysator. Bei den zu reinigenden Lösungen handelt es sich um eine 1proz. Gummiarabikum (Ca-, Mg-Verbindung der Arabinsäure)-Lösung, die mit 0,1 n NaOH bzw. 0,1 n HCl verunreinigt ist. Zum anderen, um ein Gemisch von Euglobulin-Albumin, das mit 1,7 n $(NH_4)_2SO_4$ bzw. 3,6 n CH_3COONH_4 verunreinigt ist.

Alle diese Lösungen sind stark gepuffert, so daß sich die Neutralitätsstörungen nicht so stark auswirken können wie etwa in KCl- oder NaCl-Lösungen. Zur Beurteilung der reinen Neutralitätsstörung in neutralen Salzlösungen sind sie deshalb wenig geeignet, wohl aber zur Beurteilung dieser Erscheinung in der Praxis, wo es sich meistens um die Reinigung gepufferter Lösungen handelt und, wo oft die Ansäuerung der Mittelzelle zur Darstellung einer hochmolekularen Säure ausgenutzt wird.

Die mit HCl verunreinigte Gummiarabikumlösung erwies sich nach 3stündiger Elektrodialyse als frei von Cl-Ionen. Es handelt sich um 750 ccm, die zwischen Kuprophan-Membranen Nr. 15 (Dicke = 10 μ) mit einer konstanten Stromstärke von 0,5 Ampere elektrodialysiert wurden. Der p_H-Wert stieg dabei von 1,14 auf 2,50. Nach 4,5 Stunden wurde ein Wert von $p_H = 3{,}23$ erreicht, der der Dissoziation der Arabinsäure entspricht. Die Frischwasserspülung betrug 10 Liter/Stunde für beide Elektrodenräume. Die mit NaOH verunreinigte Gummiarabikumlösung ließ unter denselben Versuchsbedingungen schon nach 1,75 Stunden kein Na durch Flammenfärbung erkennen. Der p_H-Wert der Arabinsäure wurde schon nach 2,75 Stunden erreicht.

Ob die theoretischen Vorstellungen des Verfassers über die zweckmäßige Regulierung der Neutralitätsstörung durch Variation der Membrandicke und der Membranfläche und durch Umpolung aufrecht zu erhalten sind, erscheint uns recht zweifelhaft. Auch die vom Verfasser aufgestellte Exponentialformel zur Berechnung des p_H-Wertes kann kaum eine allgemeinere Bedeutung besitzen. Sie besagt nur, daß in den ersten Stadien der Elektrodialyse die Dialyse die Hauptrolle spielt. Die Reinigungswirkung der Elek-

[6]) L. Kratz, Untersuchungen über Reinigung von Kolloiden durch Elektrodialyse, Kolloid-Z. **80**, 33 (1937); vgl. auch A. L. Elder Russel, P. Easton, H. E. Pletcher, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **1934**, 65.

trolyse wird nur insofern berücksichtigt, als der durch Elektrolyse empirisch zu bestimmende Endwert der H-Ionen-Konzentration in den Differentialansatz hineingenommen wird. Die experimentellen p_H-Werte steigen nach einigen Stunden demgemäß auch schneller an als die berechneten.

Wir finden hier die schon von Manegold geäußerte Ansicht bestätigt, daß die Wirksamkeit der Dialyse als Reinigungsmethode bei einem hohen Elektrolytgehalt viel größer ist als die der reinen Elektrolyse bzw. Ionenüberführung. Erst ungewöhnlich hohe Stromdichten würden hier zu einem Ausgleich der beiden Methoden führen.

Die Überlegenheit der Elektrodialyse entwickelt sich erst von einem kleinen Elektrolytgehalt ab. Eine feste Grenzkonzentration kann man jedoch nicht angeben, weil auch hier die äußeren und inneren Eigenschaften der verwendeten Membran sehr stark ins Gewicht fallen. Im allgemeinen kann man für die Grenzkonzentration etwa 0,01 n annehmen. (Die bipolare Permeabilität geht gegebenenfalls mit abnehmender Salzkonzentration immer mehr in eine unipolare Permeabilität über.) Das steht ganz im Einklang mit der von Wo. Pauli[7]) angegebenen Vorschrift, die von vielen Autoren als unrationell abgelehnt wird. So schreibt z. B. auch Bradfield:

„In immer zunehmendem Maße wird die Elektrodialyse angewandt, um kolloide Lösungen zu reinigen, weil sie die Befreiung von Elektrolyten viel rascher bewirkt als die gewöhnliche Dialyse... Pauli dialysiert erst und entfernt den Rest von Elektrolyten elektrodialytisch unter Verwendung von sehr niedrigen Stromstärken und zwei negativen Membranen in erheblichen Zeiten. Der Hauptvorteil der Elektrodialyse, das rasche Entfernen der Elektrolyte, wird unserer Meinung nach auf diesem Wege geopfert. Arbeitet man aber schnell mit erheblichen Stromstärken, so bedingen zwei negative Membranen — etwa zwei Kollodiummembranen — rasch eine starke Säuerung der Mittelzelle. Zwei positive rufen das Auftreten von Alkali hervor. Leidliche Ergebnisse werden bei nicht zu hohen Konzentrationen erhalten (!), wenn man eine negative Kathoden- und eine positive Anodenmembran benutzt."

7. Eigene Versuche mit Membranfiltern und Cellophan-Membranen bestätigten in qualitativer Hinsicht ebenfalls die Richtigkeit der hier entwickelten Formulierungen. Es zeigte sich aber bald, daß man in der experimentellen Beherrschung der Neutralitätsstörungen nicht weiter kommt, wenn es nicht gelingt, positiv geladene Membranen von ausreichender Ladungskonstanz (d. h. also anionenpermeabele Membranen von ausreichender Selektivitäts-Konstanz) reproduzierbar herzustellen.

[7]) W. Pauli, Aus der Kolloidchemie der Eiweißkörper, Kolloid-Z. **31**, 252 (1922).

Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so erfolgt während des Stromdurchgangs eine andauernde Ladungsänderung, die bis zur Umladung führen kann. Es ist nicht schwierig, kationen-permeabele Kathodenmembranen von ausreichender Ladungskonstanz zu erzeugen, aber es erwies sich als sehr schwierig, anionen-permeabele Anoden-Membranen von guter Ladungskonstanz zu gewinnen.

Die von Bradfield benutzte Hämoglobin-Kollodium-Membran kann man vielleicht als die bislang beste Anodenmembran ansprechen, sie hat aber leider einen amphoteren Charakter, so daß ihre Selektivität vom p_H ihrer Umgebung abhängt. Ihr isoelektrischer Punkt ist allerdings durch einen günstigen p_H-Wert = 6,8 ausgezeichnet. Die Ergebnisse unserer eigenen Versuche werden wir später innerhalb eines größeren Rahmens veröffentlichen.

III. Ausblick.

1. Allgemeine Bemerkungen.

Wenn in den vorhergehenden Abschnitten ausschließlich die Neutralitätsstörungen an stromdurchflossenen Membranen behandelt wurden, so ist daraus nicht der Schluß zu ziehen, daß diese Neutralitätsstörungen nur dann auftreten, wenn die Membran von einem Strom durchflossen wird. Der Strom bzw. die angelegte EMK. hat nur die Aufgabe, einen Ionentransport durch die Membran hervorzurufen. Dieser gerichtete Ionentransport bedingt dann wegen der unterschiedlichen Ionenbeweglichkeiten in den angrenzenden Medien und des Ionenaustausches das Auftreten von Neutralitätsstörungen.

Erfolgt der Ionentransport durch die Membran unter der Wirkung eines Konzentrationsgefälles oder irgendeiner anderen treibenden Kraft, so müssen auch hier durch die Änderung der Ionenbeweglichkeit innerhalb der Membran und infolge von Ionenaustausch Neutralitätsstörungen beiderseits der Membran und Membranpotentiale auftreten.

Dieser allgemeine Charakter der Neutralitätsstörungen läßt es sehr ratsam erscheinen, stets dann mit Neutralitätsstörungen zu rechnen, wenn ein derartiger Ionentransport vorliegt. Daß die Störungen und die Membranpotentiale stets so groß sind, daß sie leicht erkannt werden können, ist von vornherein nicht zu erwarten.

2. Die Wirkung von Schutzschichten.

a) Polare Schutzschichten. Wird irgendein Stoff mit einer Schicht überzogen, die den darunterliegenden Stoff gegen von außen angrei-

fende Ionen oder Neutralmoleküle schützen soll, so wird man zunächst von dieser Schutzschicht verlangen, daß ihr Hohlraumsystem so dicht ist, daß die angreifenden Teilchen aus räumlichen Gründen nicht in die Schicht eindringen und sie passieren können.

Diese Forderung ist nur in seltenen Fällen zu verwirklichen, denn selbst durch fehlerfreie Schicht eines kompakten Anstrichs vermögen kleine Moleküle — wenn auch langsam — zu permeieren[8]).

Besteht die Schutzschicht aus einer polaren Substanz, so wird sie bei positiver Wandladung den Durchtritt von Kationen und bei negativer Wandladung den Durchtritt von Anionen sperren. Diese Selektivität des Ionendurchtritts läßt z. B. bei einer Schutzschicht, die ein Metall vor Oxydation schützen soll, folgende Wirkungen erwarten:

α) Die Schutzschicht ist anionenpermeabel. Das Sauerstoffmolekül permeiert von außen kommend durch die Schutzschicht und oxydiert das zu schützende Metall. Ist in den Kapillaren der Schutzschicht genügend Wasser vorhanden, so löst sich das Metalloxyd und dissoziiert in $Me^{++} + O''$.

Für die Metallionen ist der Durchtritt nach außen gesperrt, während die O'' sich mit anderen Anionen (z. B. OH', CO_3'' oder SO_4'') der adhärierenden Wasserschicht austauschen können.

Bilden die durch Austausch in die Schicht eindringenden Anionen mit den Metallionen eine schwerlösliche oder schwerdissoziierbare Verbindung, so reichert sich diese zwischen dem Metall und der Schutzschicht an und diese Anreicherung führt schließlich zum Absprengen der Schutzschicht.

β) Die Schutzschicht ist kationenpermeabel. Jetzt können die Metallionen die Schutzschicht passieren, während für die Anionen der Durchtritt gesperrt ist. Infolgedessen können sich die Metallionen gegen andere von außen kommende Kationen (z. B. H^+, Na^+ usw.) austauschen und an die Außenfläche der Schutzschicht gelangen. Hier finden sie nicht eintrittsfähige Anionen (OH', CO_3'', SO_4'' usw.), mit denen sie entweder ein schwerlösliches Salz auf der Oberfläche der Schutzschicht bilden (Ausblühungen) oder sie werden als leichtlösliches Salz gelegentlich fortgespült.

Die in der Grenzschicht „Metall-Schutzschicht" erscheinenden H^+- oder Na^+-Ionen bilden mit den dort vorhandenen O''-Ionen Wasser oder NaOH, wodurch eine Ablösung der Schicht hervorgerufen werden kann.

b) Apolare Schutzschichten.

Bei apolaren Schutzschichten permeieren die Metallionen und die O-Ionen gleichzeitig an die Oberfläche der Schutzschicht und können von dort fortgespült werden, sofern sie nicht mit anderen Anionen als schwerlösliches Salz zur Ablagerung kommen. Eine Anreicherung von Ionen infolge unipolarer Permeabilität findet nicht statt.

c) Amphotere Schutzschichten.

Besitzt die Substanz des Schichtbildners einen amphoteren Charakter, so hängt die Natur ihrer Permeabilität für Ionen von der Lage ihres isoelektrischen Punktes und vom p_H der Umgebung ab.

Eine positiv aufgeladene anionenpermeabele Schicht wehrt sich gegen den Eintritt allzuvieler OH-Ionen, indem sie sich negativ auflädt und kationenpermeabel wird.

Eine anfangs negativ aufgeladene, d. h. kationenpermeabele Schicht wehrt sich gegen den Eintritt allzuvieler H-Ionen, indem sie sich positiv auflädt und anionenpermeabel wird.

Die amphotere Schutzschicht verbindet also mit den Eigenschaften der polaren Membran und dem Verhalten der apolaren Membran (im isoelektrischen Punkt) die zusätzliche Fähigkeit, den Durchtritt von H^+- oder OH'-Ionen zu dosieren und ihn bei zu großem Andrang zu sperren.

d) Die Anwesenheit von Wasser.

Alle eben geschilderten Wirkungsmöglichkeiten setzen die Anwesenheit von Wasser oder von Wasserspuren innerhalb der Schutzschicht voraus. Kann man die Anwesenheit von Wasser innerhalb der Schicht völlig vermeiden, so muß sich die Schutzwirkung der Schichten vermutlich außerordentlich steigern lassen. Eine Erhöhung der wasserabstoßenden Wirkung der Außenschicht allein kann noch nicht den erwünschten Erfolg zeitigen, sofern durch diese Schicht Wasserdampfmoleküle hindurchtreten und sich in dem darunterliegenden Kapillarsystem kondensieren können.

In der Fig. 10 sind diese Verhältnisse schematisch dargestellt. Besteht die zu schützende Unterlage aus Holz oder einem anderen Baustoff,

[8]) E. Manegold, Über Kapillarsysteme XIX$_8$, Die Permeabilität kohärenter und kompakter Materie für gasförmige und gelöste Stoffe, Kolloid-Z. **82**, 269; **83**, 146 (1938).

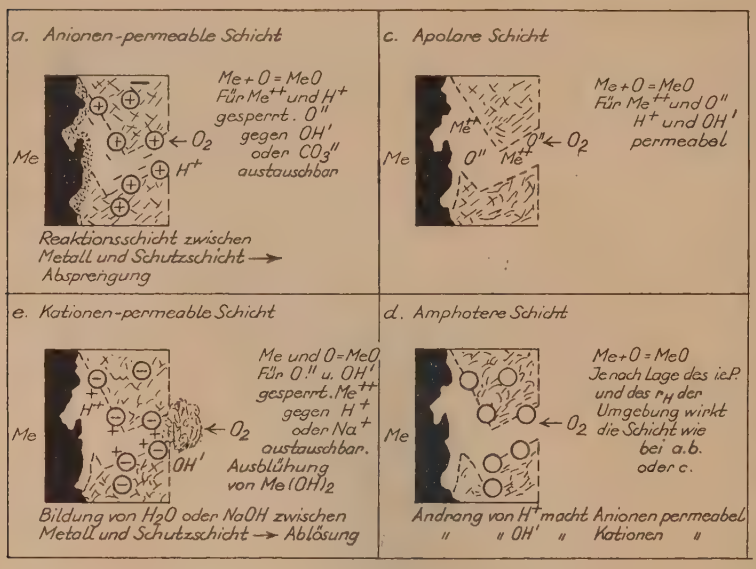

a. Anionen-permeable Schicht
Me + O = MeO
Für Me++ und H+ gesperrt. O'' gegen OH' oder CO3'' austauschbar
Me
O2
H+
Reaktionsschicht zwischen Metall und Schutzschicht → Absprengung
c. Apolare Schicht
Me + O = MeO
Für Me++ und O'' H+ und OH' permeabel
Me
O''
O2
e. Kationen-permeable Schicht
Me und O = MeO
Für O'' u. OH' gesperrt. Me++ gegen H+ oder Na+ austauschbar.
Ausblühung von Me(OH)2
Me
H+
O2
OH'
Bildung von H2O oder NaOH zwischen Metall und Schutzschicht → Ablösung
d. Amphotere Schicht
Me + O = MeO
Je nach Lage des i.e.P. und des pH der Umgebung wirkt die Schicht wie bei a.b. oder c.
Me
O2
Andrang von H+ macht Anionen permeabel
" " OH' " Kationen "

Fig. 10

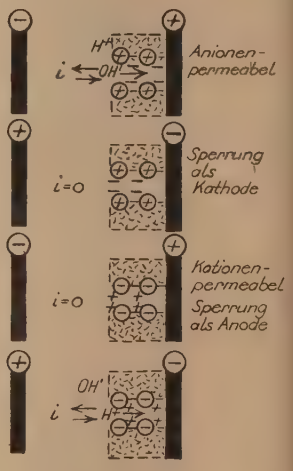


Fig. 11

so sind analoge Betrachtungen anzustellen. Auch bei der Ausblühung von Salzen aus keramischen Produkten oder anderen Kapillarsystemen kann die unipolare Permeabilität neben dem kapillaren Anstieg der Flüssigkeit in Erscheinung treten. Ob die Wirklichkeit diesen Folgerungen der Theorie entspricht, muß besonderen Arbeiten vorbehalten bleiben.

3. Die Wirkung von Sperrschichten.

a) Polare Sperrschichten.

Wird eine Elektrode von einer positiv geladenen, d. h. anionenpermeabelen Schicht bedeckt, so wird diese Elektrode, als Kathode geschaltet, den Stromdurchgang sperren, da die Schicht den Kationen den Eintritt und damit den Weg zur Kathode verwehrt. Nur die H-Ionen des in dem Kapillarsystem vorhandenen Wassers können bei ausreichender Spannung entladen werden.

Bei anodischer Schaltung der Elektrode übt die anionenpermeabele Schicht keine Sperrwirkung aus.

Bei einer kationenpermeabelen Schicht sind die umgekehrten Verhältnisse zu erwarten:

Sperrung bei anodischer Schaltung der Elektrode. Keine Sperrung bei kathodischer Schaltung der Elektrode.

b) Apolare und bipolare Sperrschichten

bilden von dem hier eingenommenen Standpunkt aus eine „kontradiktio in adjekto".

c) Amphotere Sperrschichten.

Eine anfangs anionenpermeabele Schicht, die den Stromdurchgang bei kathodischer Schaltung der Elektrode sperrt, wird bei allzu starker Einwirkung von OH-Ionen kationenpermeabel, und die Sperrwirkung muß verschwinden.

Eine anfangs kationenpermeabele Schicht, die bei anodischer Schaltung der Elektrode den Stromdurchtritt sperrt, wird bei Einwirkung einer zu großen H^+-Ionen Konzentration anionenpermeabel, und die Sperrwirkung muß verschwinden.

Die Skizzen der Fig. 11 sollen diese Vorstellungen veranschaulichen. Auch sie bedürfen noch der experimentellen Prüfung.

4. Die elektrischen und dielektrischen Eigenschaften von Isolierstoffen.

Detailliertere Vorstellungen über die Wirkung von Sperrschichten sind aus dem Studium der elektrischen und dielektrischen Eigenschaften von Isolierstoffen zu erwarten.

Hier verweisen wir nur auf die von P. Böning[9]) entwickelten Ansichten über das Verhalten elektrischer Isolierstoffe im Gleichspannungs- bzw. Wechselspannungsfeld.

Der Verfasser beschreibt die Erscheinungen auf kolloid-physikalischer Grundlage durch „Ionenadsorption an inneren Grenzflächen".

[9]) P. Böning, Elektrische Isolierstoffe (Braunschweig 1938); vgl. auch E. J. Murrhy und H. H. Lowry, J. physic. Chem. **34**, 598 (1930).

Es ist ohne weiteres einleuchtend, daß diese Vorstellungen durch die hier gegebenen Schilderungen der unipolaren Permeabilität und durch die Anwesenheit konstitutiv gebundener polarer Gruppen noch in vieler Hinsicht verfeinert werden können.

Nach Böning wird ein „Isolierstoff gekennzeichnet als ein Diaphragma, das von einem ausgedehnten Kanalsystem durchsetzt ist. Der Stoff selbst wird als unbeteiligt an den Vorgängen angesehen. Die Kanäle enthalten einen dissoziierten Elektrolyten: ein Teil der Anionen (oder Kationen) ist an den Kanalwänden adsorbiert und bildet „Grenzionen" oder „Haftionen, ihnen gegenüber befinden sich die zur Neutralisation des Ganzen notwendigen „Ergänzungsionen", die freier beweglich sind und auch „Gleitionen" genannt werden sollen. Je nach dem Verhältnis der in den Kanälen vorhandenen gewöhnlichen, elektrolytischen Ionen zu den Haft- und Gleitionen werden sich die Isolierstoffe graduell verschieden verhalten. Man kann sie etwa in 3 Gruppen einteilen, die durch folgende Stoffe vertreten werden:

I. Speckstein.
II. Hartpapier.
III. Gummi.

Die Isolierstoffe der ersten Gruppe sind dadurch gekennzeichnet, daß sie offene Kanäle aufweisen, die für Wasser durchlässig sind. Sie sind ausgesprochene Diaphragmen im Sinne der Elektroosmose.

Die Stoffe der zweiten Gruppe sind zwar nicht mehr wasserdurchlässig, aber noch hygroskopisch, und die der letzten Gruppe nähern sich dem Grenzfall, daß alle Ionen zu Haft- und Gleitionen geworden sind. Die beiden letzten Gruppen sind also nur ionendurchlässig. Die Grenzen zwischen den 3 Gruppen sind nicht scharf . . .

Wird ein Isolierstoff zwischen Elektroden einem elektrischen Feld ausgesetzt, so tritt folgendes ein:

a) Durch den dissoziierten Elektrolyten in den Kanälen fließt dauernder (?) Strom, sofern die Elektrodenspannung die Polarisation überschreitet.

b) Die Ergänzungsionen werden, sofern eine Mindestfeldstärke überschritten wird, nach der Elektrode entgegengesetzten Vorzeichens verschoben, dort gestaut oder ganz oder teilweise ausgeschieden.

Enthalten die Kanäle Wasser, so wird es mitgenommen und ausgeschieden.

c) Durch die Abwanderung der Gleitionen werden die Grenzionen freigelegt, die durch Adsorptionskräfte gebunden sind. Wird aber eine Höchstfeldstärke erreicht, so reißen sie ab und bewegen sich nach der Elektrode entgegengesetzten Vorzeichens."

Auf Grund dieser Vorgänge werden von Böning folgende Erscheinungen an festen Isolierstoffen gedeutet:

1. Die nicht lineare Spannungsverteilung in den durch Gleichspannung beanspruchten Isolierstoffen, infolge der sich durch Ionenverschiebung ausbildenden Raumladungen. Nachladestrom.

2. Der Wärmedurchschlag durch die zu langsam abfließende Stromwärme.

3. Der elektrische Durchschlag durch die Abtrennung der Grenzionen bei einer bestimmten Feldstärke.

4. Die Zeitabhängigkeit des Durchschlags, weil die Gleitionen zu ihrer Verschiebung um so mehr Zeit gebrauchen, je dicker der Stoff ist.

5. Die Rückspannung und der Rückstrom, weil die gestauten und verschobenen Ionen in ihre ursprüngliche Lage zurückkehren.

6. Die Kapazitätsänderung. Der Nachladestrom schafft mehr Ladungen auf die Elektroden, als aus der Anordnung des Kondensators und seinen Dielektrizitätskonstanten berechnet werden kann. Da diese Erscheinung mit der Verschiebung der Gleitionen zusammenhängt, so hängt sie von allen Faktoren ab, die diese Bewegung beeinflussen: Spannung, Frequenz, Temperatur und Viskosität.

7. Die dielektrischen Verluste bei Wechselspannung werden auf das Hin- und Herschieben der Gleitionen unter Einwirkung der Wechselspannung gedeutet und sind deshalb von der Spannung, Frequenz, Temperatur und Viskosität abhängig. Auch die an ihre Unterlage elastisch gebundenen Grenzionen können durch elektrische Anregung mechanische Schwingungen hervorrufen, die auf das Konto der dielektrischen Verluste kommen. Das die Resonanz bedingende Frequenzband muß jedoch wegen der Kleinheit der Resonatoren bei wesentlich höheren Frequenzen liegen, als der normalen Wechselstromfrequenz entspricht.

Böning ist auch der Ansicht, daß sich „in isolierenden Flüssigkeiten unter elektrischer Beanspruchung ganz ähnliche Vorgänge abspielen wie bei den festen Stoffen. Die Ionenadsorption an inneren Grenzflächen der dispersen Teilchen fester, flüssiger oder gasförmiger Natur führt auch hierbei zu einer Deutung des Verhaltens, wenn auch der flüssige Zustand besondere Eigenheiten bedingt."

Da wir über dieses Gebiet noch keine ausreichenden experimentellen Erfahrungen besitzen, müssen wir vorläufig auf eine ausführliche Stellungnahme verzichten. Aus unseren Erfahrungen an Glasdiaphragmen[10]) im Gleichspannungsfeld glauben wir jedoch schließen zu können, daß durch die Anwesenheit konstitutiv gebundener ortsfester Ionen noch Erscheinungen zu berücksichtigen sind, die von Böning nicht in Erwägung gezogen wurden, nämlich das Losreißen von Elektronen von diesen ortsfesten Anionen, die dann als im freien Zustand völlig instabile Atomgruppen (z. B. —COO) durch die Festigkeit des Isolierstoffes am spontanen Zerfall gehindert werden, sobald aber durch Temperaturerhöhung die Festigkeit ihrer Umgebung nachläßt, kann mit ihrem Zerfall auch eine Zerstörung des elektrisch beanspruchten Isolators eintreten. Bei Glasdiaphragmen beobachteten wir auch ein deutliches „Verwachsen" der metallischen Anode mit dem Glas, das wir auf einen chemischen Angriff der entladenen $(SiO_2)_xSiO_3$-

[10]) E. Manegold und F. A. Schneider, Über den Elektrizitätstransport durch Phasengrenzen I, Z. physik. Chem. Abt. A **158**, 197 (1932); C. Stüber, Über den Elektrizitätstransport durch Phasengrenzen II, Z. physik. Chem. Abt. A **172**, 401 (1935); E. Manegold und C. Stüber, Über den Elektrizitätstransport durch Phasengrenzen III, Z. physik. Chem. Abt. A **173**, 321 (1935).

Radikale auf die Anode zurückführen. Zwischen Quecksilberelektroden schied sich auf der Anodenseite des Glases Platin ab, das von den Stromzuführungsdrähten herrührte und in dem Kapillarsystem des Glases metallisch abgeschieden wurde. Von diesen metallischen Einlagerungen aus erfolgte wahrscheinlich immer der Durchschlag des Glasdiaphragmas.

Die durch Adsorption gebundenen „Grenzflächen-Ionen" Böning's sind nach unserer Ansicht in gewisser Hinsicht mit den konstitutiv gebundenen ortsfesten Ionen zu identifizieren, denn die durch Adsorption festgehaltenen Ionen müssen unter dem Einfluß der Feldstärke viel leichter verschiebbar sein als es Böning annimmt.

Auch der Einfluß des Wassersgehaltes auf den Ionentransport durch Isolierstoffe muß hier von Bedeutung sein. Besondere Aufmerksamkeit verdienen dabei Isolierstoffe mit sehr dichten Hohlraumsystemen, denn hier besitzen die adsorbierten Wasserschichten die Dicke molekularer Filme, so daß die H_2O-Dipole vielleicht eine analoge Rolle spielen werden wie die Gleitionen.

Ferner möchten wir darauf hinweisen, daß wir nicht glauben, daß sich in „isolierenden Flüssigkeiten unter elektrischer Beanspruchung ganz ähnliche Vorgänge abspielen wie bei den festen Stoffen", denn in einer Flüssigkeit kann keine unipolare Permeabilität von Ionen und keine räumliche Behinderung auftreten. Diese Erscheinungen beschränken sich nur auf feste Hohlraumsysteme.

Zusammenfassung.

Im Anschluß an die von Bethe und Toropoff ausgeführte Bilanz-Berechnung aller Konzentrationsänderungen, die beim Durchgang eines elektrischen Stromes durch ein von einer Salzlösung bespültes Diaphragma auftreten, werden zunächst für die Anoden- bzw. Kathoden-Grenzschicht der Anodenmembran und der Kathodenmembran die allgemeinen Bilanzformeln für das System: „Salzlösung-Membran-Salzlösung" aufgestellt.

Aus diesen lassen sich ohne Schwierigkeit die speziellen Bilanzformeln für unipolar-permeabele Membranen ableiten.

Diese bilden die Rechenelemente, um die Bilanzierung auf eine 3-Zellen-Apparatur mit 4 verschiedenen Membrananordnungen auszudehnen.

Die Ergebnisse der Berechnungen werden durch Skizzen veranschaulicht.

In derselben Weise wird das System: „Wasser—Membran—Salzlösung" behandelt und auch hier die Bilanzierung auf die 3-Zellenanordnung: „Wasser — Membran — Salzlösung—Membran—Wasser" mit vier verschiedenen Membrankombinationen erweitert. Die Ergebnisse werden durch Übersichtsskizzen modellmäßig dargestellt.

Die Bilanzierung der Anordnung: „Salzlösung — Membran —Wasser — Membran—Salzlösung" ergibt sich ohne weiteres aus den Einzelbilanzen der beiden vorhergehenden Systeme. Auch hier veranschaulichen Übersichtsbilder die Ergebnisse für vier verschiedene Kombinationen unipolar-permeabeler Membranen.

Diese Bilanzbilder bedeuten eine wesentliche Erleichterung für die richtige Ausführung von allen Elektro-Reinigungsverfahren. Sie ermöglichen ferner eine schnelle Orientierung über alle Erscheinungen und Vorgänge, die indirekt mit den Neutralitätsstörungen an stromdurchflossenen Membranen zusammenhängen (Niederschlagsbildungen an Membranen, Koagulationsprozesse, Aufrahmungen usw.).

Für die Ausführung einer Elektrodialyse ergibt sich als günstigste Ausführungsform die Verwendung einer 100proz.-anionenpermeabelen Membran (positiv geladene) als Anodenmembran und einer 100proz.-kationenpermeabelen Membran (negativ geladen) als Kathodenmembran. Es ist dabei gleichgültig, ob die Elektrodenräume mit destilliertem Wasser oder einer Elektrolytlösung gefüllt sind, denn es können von hier aus bei dieser Anordnung keine Ionen in die zu reinigende Lösung eindringen.

Vertauscht man die Membranen, so ist die Reinigungswirkung der Elektrodialyse = 0.

Die Wirkung der beiden anderen Membrankombinationen liegt zwischen diesen beiden Grenzfällen.

Es wird betont, daß eine bipolar-permeabele Membran mit abnehmender Elektrolyt-Konzentration den Charakter einer unipolar-permeabelen Membran annehmen kann und daß dieses Phänomen wahrscheinlich die oft beobachtete Abnahme des Dialysekoeffizienten mit sinkender Elektrolytkonzentration bedingt.

Die theoretischen Bilanzen werden mit den Ergebnissen verschiedener Experimentaluntersuchungen verglichen. In qualitativer Hinsicht ist die Übereinstimmung sehr befriedigend, in einigen Fällen scheint auch eine quantitative Übereinstimmung zu bestehen. Hierüber kann aber erst dann endgültig entschieden werden, wenn es gelingt, Membranen von ausreichender

Konstanz der Wandladung bzw. der Selektivität reproduzierbar herzustellen. Das bezieht sich besonders auf Membranen mit positiver Wandladung, d. h. anionenpermeabele Membranen.

In einem Ausblick werden verschiedene Probleme diskutiert, die mit dem selektiven Ionentransport durch Hohlraumsysteme in einem engen Zusammenhang stehen:

a) Die Schutzwirkung selektiv permeabeler Schutzschichten.

b) Die Sperrwirkung selektiv permeabeler Sperrschichten.

c) Die elektrischen und dielektrischen Eigenschaften von Isolierstoffen.

Zu a). Die aufgestellte Theorie vermag die Absprengung bzw. die Ablösung von Schutzschichten von ihrer Unterlage und das Ausblühen schwerlöslicher Reaktionsprodukte auf der Oberfläche der Schutzschichten zu erklären. Die Bedeutung eines möglichst geringen Wassergehaltes der Schicht für die Schutzwirkung wird besonders hervorgehoben.

Zu b). Die unipolare oder amphotere Permeabilität von Deckschichten gestattet eine einfache Erklärung für die Sperrwirkung dieser Deckschichten bei entsprechender Polung der darunterliegenden Elektrode. Eine 100proz. anionenpermeabele Deckschicht wirkt als Sperrschicht, wenn die bedeckte Elektrode als Kathode geschaltet wird. Eine 100proz. kationenpermeabele Deckschicht sperrt den Strom, wenn die bedeckte Elektrode als Anode geschaltet ist.

Zu c). Die von Böning auf kolloid-physikalischer Grundlage gegebene Beschreibung der elektrischen und dielektrischen Eigenschaften von Isolierstoffen kann durch die Berücksichtigung konstitutiv gebundener polarer Gruppen und der unipolaren Ionen-Permeabilität in vieler Hinsicht verfeinert werden, wobei auch die Beobachtungen beim Stromdurchgang durch Glas neue Gesichtspunkte vermitteln.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald (Direktor: Prof. Dr. G. Jander).

Die Bestimmung der Teilchenzahl aerokolloider Systeme mit dem Spaltultramikroskop und der Verlauf der Aggregation in Aerosolen.

Von Karl Ernst Stumpf. (Eingegangen Anfang Januar 1939)

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung.
Die Auszählung der Teilchen mit dem Spaltultramikroskop und die Übertragung der Methode auf Aerosole.
Systematische Untersuchung der Teilchenzählungen in Aerosolen mit dem Spaltultramikroskop; Experimentelle Grundlagen der Untersuchung; Bestimmung der Größe des Zählraumes; Vergleich der Zählergebnisse mit der wirklichen Zählraumgröße; Ursachen der noch vorhandenen Unstimmigkeiten der Zählergebnisse; Einfluß der Beleuchtungsstärke auf das Ergebnis der Zählungen; Die zweckmäßige Einstellung des Zählraumes.
Vergleich der Bestimmung der mittleren Teilchengröße eines Ölsäurenebels aus der Fallgeschwindigkeit mit der Bestimmung nach der Zählmethode.
Der Verlauf der Aggregation in Aerosolen.
Zusammenfassung.

Einleitung.

Unter den verschiedenen kolloiden Systemen nehmen diejenigen mit gasförmigem Dispersionsmittel eine Sonderstellung ein. Alle aerokolloiden Systeme sind instabil. Die Brown'sche Bewegung führt zu fortgesetzten Zusammenstößen zwischen den Aerosolteilchen, wobei diese aneinander haften bleiben. Die Teilchenzahl nimmt in einem Aerosol daher dauernd ab, die Größe und damit auch die Fallgeschwindigkeit der Teilchen wächst mit dem Alter des Aerosols und führt schließlich zu vollständiger Sedimentation. Man kann also die Aerosole nur vergleichen mit Liquidosolen in der Nähe des isoelektrischen Punktes. Auch bei diesen findet dann Koagulation und Ausfällung des Sols statt.

Bei der Untersuchung aerokolloider Systeme wird daher der Verlauf der für alle Aerosole charakteristischen Aggregation und damit die Verfolgung der Änderung der Teilchenzahl im Vordergrunde stehen. Zur Bestimmung der Teilchenzahl in Aerosolen erschien am geeignetsten die Auszählung mit Hilfe des Spaltultramikroskops nach Siedentopf und Zsigmondy. Infolge der optischen Abgrenzung des eigentlichen Zählraumes ist dessen Einstellung bei dieser Methode unabhängig von der Größe der das Aerosol enthaltenden Kammer. Diese kann der hohen Brown'schen Bewegung der Aerosolteilchen entsprechende Abmessungen erhalten.

Untersuchungen an Aerosolen mit Hilfe des Spaltultramikroskops sind zuerst von Whytlaw-

Gray[1]) und Jander und Winkel[2]) ausgeführt worden. Qualitativ glich das sich aus diesen Arbeiten ergebende Bild des Aggregationsverlaufes in Aerosolen der Koagulation in Liquidosolen. Während aber, wie durch zahlreiche Arbeiten bestätigt werden konnte, für die Koagulation in Liquidosolen das Koagulationsgesetz von v. Smoluchowski[3]) gültig ist, läßt sich die Aggregation in Aerosolen, wie sie sich aus den angeführten Teilchenzählungen mit Hilfe des Spaltultramikroskops ergibt, nicht durch dieses Gesetz beschreiben. Entweder ist also der Aggregationsverlauf in Aerosolen tatsächlich ein anderer als in Liquidosolen oder aber die Auszählung der Teilchen mit dem Spaltultramikroskop, die bei Liquidosolen zu richtigen Ergebnissen führt, ist für Aerosole unbrauchbar.

Zur Klärung dieser Frage bestimmte Whytlaw-Gray die Teilchenzahl einmal mit Hilfe einer eigens hierzu konstruierten Zählkammer mit mechanischer Begrenzung des Zählraumes[4]) und zählte weiter die Teilchen nicht im Aerosol selbst, sondern in zu verschiedenen Zeiten erhaltenen Sedimenten aus[5]). Diese beiden Methoden lieferten unter sich sehr gut übereinstimmende Ergebnisse, die auch quantitativ dem nach der v. Smoluchowski'schen Theorie zu erwartenden Aggregationsverlauf entsprachen. Whytlaw-Gray kam daher zu dem Schluß, daß die Auszählung der Teilchen mit dem Spaltultramikroskop für Aerosole nicht anwendbar sei.

Dieses Ergebnis ist zunächst befremdend, da ja die Teilchenzählung mit dem Spaltultramikroskop in Liquidosolen zu absolut richtigen Ergebnissen führt, wie durch zahlreiche, zum Teil weiter unten angeführte Untersuchungen sichergestellt ist. Whytlaw-Gray vermutete die Fehlerquelle bei der Auszählung von Aerosolen mit dem Spaltultramikroskop in dem von den Teilchen abgebeugten Licht, das dann als Streulicht auch Teilchen außerhalb des optisch abgegrenzten Zählraumes beleuchtet und im Beobachtungsmikroskop sichtbar macht. Der experimentelle Nachweis für diese Vermutung gelang allerdings nicht[6]). Andererseits birgt aber die Verwendung einer Kammer mit mechanischer Begrenzung des Zählraumes die große Gefahr in sich, daß Teilchen vor oder im eigentlichen Zählraum an den Wänden hängen bleiben, worauf auch von Winkel und Jander hingewiesen worden ist[7]). Auch die Auszählung im Sediment, das sich aus einem bestimmten Aerosolvolumen abgesetzt hat, ist mit größeren technischen Schwierigkeiten und daher Fehlermöglichkeiten behaftet. Außerdem ist diese Methode für Nebel, deren Tröpfchen auf der zum Absitzen und Auszählen der Teilchen bestimmten Glasunterlage zerfließen würden, nicht anwendbar.

Auf Grund dieser Sachlage schien daher zur Klärung der bestehenden Differenzen eine eingehende Prüfung der Zuverlässigkeit der Auszählung von Aerosolen mit Hilfe des Spaltultramikroskops notwendig, wie bereits von Jander und Stumpf[8]) betont wurde. Es waren also die Bedingungen aufzufinden, unter denen die Auszählung von Aerosolen nach dieser Methode zu absolut richtigen Ergebnissen führt und die möglichen Fehlerquellen, die bisher zu nicht übereinstimmenden Resultaten führten, vermieden werden. Es war weiter zu prüfen, ob sich dann die geforderte Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen Whytlaw-Gray's und den Zählungen mit dem Spaltultramikroskop ergibt. Dieses Ziel ist Gegenstand dieser Arbeit.

Die Auszählung der Teilchen mit dem Spaltultramikroskop und die Übertragung der Methode auf Aerosole.

Beim Spaltultramikroskop wird die Größenbestimmung des Volumens, in dem die Teilchenzählung erfolgt, in folgender, bekannter Weise vorgenommen. Wie Fig. 1 zeigt, wird mittels des Kondensors K das von der Lichtquelle L kommende Licht auf den Spalt S gerichtet. Der

Fig. 1

[1]) Whytlaw-Gray, Speakman und Campbell, Proc. Roy. Soc., Ser. A **102**, 600 (1923).
[2]) G. Jander und A. Winkel, Kolloid-Z. **63**, 5 (1933); A. Winkel und G. Jander, Kolloid-Z. **65**, 292 (1933).
[3]) M. v. Smoluchowski, Z. physik. Chem. **92**, 129 (1918).
[4]) Whytlaw-Gray und Patterson, Smoke (London 1932), 25.
[5]) Whytlaw-Gray, J. chem. Soc. London **1935**, 270.
[6]) Whytlaw-Gray und Patterson, loc. cit. 21.
[7]) A. Winkel und G. Jander, Schwebstoffe in Gasen (Stuttgart 1934); nach mündlicher Mitteilung von Herrn Dr. A. Winkel konnte diese Vermutung an einer nach den Angaben von Whytlaw-Gray gebauten Zählkammer experimentell bestätigt werden.
[8]) Diskussion zu W. Cawood und R. Whytlaw-Gray, Trans. Faraday Soc. **32**, 1066 (1936).

Spalt S, dessen Breite verändert werden kann, wird nun durch das Beleuchtungsobjektiv B in der Zählkammer Z, in der sich das auszuzählende Aerosol befindet, abgebildet. Bei Beobachtung durch das senkrecht zur Beleuchtungsachse angebrachte Mikroskop sind also nur die Teilchen sichtbar, die sich innerhalb der Grenzen des Spaltbildes befinden. Durch ein im Okular des Mikroskops angebrachtes Netzmikrometer wird der Zählraum seitlich begrenzt. Der auf diese Weise optisch abgegrenzte Zählraum hat also die Gestalt eines Parallelepipeds, dessen Seiten durch die Netzkantenlängen des Okularmikrometers und durch die Breite und den Abbildungsmaßstab des Spaltes gegeben sind. Diese einfache Berechnung des Zählraumes ist nicht streng gültig, da ja der Lichtstrahl nicht parallel in die Kammer einfällt, sondern ein bis zur Ebene der Spaltabbildung konvergierendes und nach dieser Ebene divergierendes Strahlenbündel ist. Die Unsicherheit der Berechnung des Zählraumes ist aber bei Hydrosolen nicht groß, Wiegner und Russell[9]) schätzen den Fehler auf maximal 10—15 Proz. Eine große Zahl von Arbeiten über Liquidosole, besonders auch die methodischen Untersuchungen von Tuorila[10]), Wiegner[11]) und in letzter Zeit von Spychalski[12]) haben erwiesen, daß diese Methode der Bestimmung der absoluten Teilchenzahl zu richtigen Ergebnissen führt.

Es war daher natürlich, daß diese Methode der Auszählung der Teilchen ohne Bedenken auch auf die Untersuchung der Aerosole übertragen wurde. Zur Anpassung an die besonderen Eigenschaften der Aerosole waren aber einige Abänderungen notwendig.

Infolge der Instabilität der Aerosole, die sich stets im Zustande der Aggregation befinden, ist die Teilchenzahl bei Aerosolen wesentlich geringer als bei Liquidosolen. Während z. B. in stabilen Gold- und Silbersolen die Teilchenzahl $1 \cdot 10^{12}$ Teilchen pro cm³ und mehr betragen kann, werden sich bei Aerosolen auch kurz nach ihrer Darstellung kaum mehr als $1 \cdot 10^{7}$ Teilchen im cm³ befinden. So zählten z. B. Tuorila[13]) bzw. Wiegner[14]) in einem Zählraum von etwa 700 μ^3 durchschnittlich 0,4—1,0 Teilchen. In einem Zählraum von 1000 μ^3 würde man bei einem Aerosol der oben angegebenen Teilchenkonzentration nur durchschnittlich $1 \cdot 10^{-5}$ Teilchen, bei 100 000 Einzelzählungen also nur einmal ein Teilchen zählen! Der Zählraum muß also zur Auszählung von Aerosolen wesentlich vergrößert werden. Je nach der Teilchenkonzentration der untersuchten Aerosole variierte er bei unseren Messungen zwischen 0,37 und $670 \cdot 10^{-4}$ mm³.

Da bei der hohen Teilchenkonzentration in Liquidosolen der Abstand zwischen den einzelnen Teilchen sehr klein ist, ist es schwierig, mehrere gleichzeitig im Zählraum anwesende Teilchen als Einzelteilchen zu erkennen und zu zählen. Der Zählraum wird daher meist so eingestellt, daß im Durchschnitt nur 0,2—1,0 Teilchen im Zählraum vorhanden sind. Um trotzdem zu Resultaten zu gelangen, die mit einem nicht allzu großen Fehler behaftet sind, muß man den Mittelwert einer großen Anzahl von Einzelzählungen nehmen. Wiegner[15]) gibt den prozentischen Fehler des Mittelwertes bei insgesamt

25 gezählten Teilchen zu ± 20 Proz.,
bei 100 gezählten Teilchen zu ± 10 Proz.,
bei 400 gezählten Teilchen zu ± 5 Proz. und
bei 2500 gezählten Teilchen zu ± 2 Proz. an.

Um also innerhalb eines Fehlers von 5 bis 10 Proz. zu bleiben, müßte man 100—400 Teilchen auszählen, also bei einem Mittelwert von 0,5 Teilchen im Zählraum mindestens 200 Einzelzählungen ausführen. Da aber in Aerosolen die Teilchenzahl infolge der dauernd stattfindenden Aggregation sich in stetiger Abnahme befindet, würde sich in der Zeit, die man für 200 Einzelzählungen benötigt, die Teilchenzahl, besonders in Aerosolen hoher Teilchenzahl, schon wesentlich vermindert haben. Man stellt daher bei Aerosolen den Zählraum so ein, daß sich im Durchschnitt 2—3 Teilchen im Zählraum befinden. Bei 50 Einzelzählungen ist dann der Fehler des Mittelwertes nach obiger Fehlerberechnung bereits kleiner als 10 Proz. Sind im Durchschnitt mehr als 3 Teilchen im Zählraum vorhanden, so wird die Auszählung bereits wieder unsicher. Nach einer von v. Smoluchowski aufgestellten Berechnung[16]) ist die Wahrscheinlichkeit W_n, daß bei einer mittleren Teilchenzahl m n Teilchen im Zählraum anwesend sind,

$$W_n = e^{-m} \cdot \frac{m^n}{n!}.$$

Die Tabelle I zeigt, wie oft dieser Formel entsprechend dann bei hundert Einzelzählungen 0, 1, 2, 3 usw. Teilchen gezählt werden müßten

[9]) Wiegner und Russell, Kolloid-Z. **52**, 201 (1930).
[10]) Tuorila, Kolloid-Beih. **22**, 220 (1926).
[11]) Wiegner und Russell, Kolloid-Z. **52**, 1, 189 (1930).
[12]) Spychalski, Kolloid-Beih. **47**, 327 (1938).
[13]) Tuorila, loc. cit. 223.
[14]) Wiegner und Russell, loc. cit. 201.
[15]) Wiegner und Russell, loc. cit. 198.
[16]) Siehe Wiegner und Russell, loc. cit. 189.

in Abhängigkeit von der mittleren Teilchenzahl im Zählraum.

Tabelle I. Wahrscheinlichkeit des Vorkommens der Teilchenzahlen 0—11 bei einer mittleren Teilchenzahl von 1—5 in 100 Einzelzählungen, berechnet nach v. Smoluchowski.

Zahl der Teilchen bei einer Einzelzählung	Wahrscheinlichkeit des Vorkommens in 100 Einzelzählungen für mittlere Teilchenzahl				
	1	2	3	4	5
0	36,79	13,53	4,98	1,83	0,67
1	36,79	27,05	14,94	7,33	3,37
2	18,39	27,07	21,90	14,65	8,42
3	6,13	18,04	21,90	18,87	14,04
4	1,53	9,02	16,43	18,87	17,55
5	0,31	3,61	9,86	15,10	17,55
6	0,05	1,20	4,94	10,06	14,62
7	0,01	0,34	2,11	5,75	10,44
8	0,00	0,08	0,79	2,88	6,53
9		0,02	0,26	1,28	3,63
10		0,00	0,08	0,51	1,81
11			0,02	0,19	0,82

Da sich die Teilchen je nach ihrer Größe in mehr oder weniger kräftiger Brown'scher Bewegung befinden, in stetem Wechsel also aus dem ausgeleuchteten Zählfeld verschwinden und wieder hinzukommen, ist die gleichzeitige Zählung schon von fünf Teilchen nicht mehr sicher durchzuführen. Die Schwierigkeit des Zählens steigt naturgemäß mit der Zahl der Teilchen. Es dürfte den tatsächlichen Verhältnissen nahe kommen, wenn man annimmt, daß man vier im Zählraum gleichzeitig anwesende Teilchen noch richtig zählt, bei höheren Teilchenzahlen aber etwa folgende Fehler macht:

bei 5 Teilchen bis zu ± 10 Proz.,
bei 6 Teilchen bis zu ± 20 Proz.,
bei 7 Teilchen bis zu ± 30 Proz.,
bei 8—9 Teilchen bis zu ± 40 Proz.,
über 10 Teilchen bis zu ± 50 Proz.

Unter Zugrundelegung dieser größenordnungsmäßig sicher richtigen Fehler, die natürlich auch von der Beweglichkeit der Teilchen abhängen, ergeben sich folgende Fehlergrenzen in Abhängigkeit vom Mittelwert der Teilchenzahl:

Mittlere Teilchenzahl im Zählraum	Fehler in Proz.
1	± 0,2
2	± 2,2
3	± 6,4
4	± 12,6
5	± 19,8

Dieser Fehler läßt sich naturgemäß nicht durch eine größere Zahl von Einzelzählungen verkleinern. Darüber hinaus wird die Ermüdung des Beobachters durch das aufeinanderfolgende Auszählen größerer Teilchenzahlen die Zählung noch unsicherer machen. Es hat daher keinen Wert, bei einer mittleren Teilchenzahl, die größer ist als drei, auszuzählen. Es muß dann der Zählraum entsprechend verkleinert werden.

Diese Veränderung des Zählraumes kann auf verschiedene Weise vorgenommen werden, nämlich durch verschiedene Einstellung der Spaltbreite, durch Verwendung verschieden großer Netzplatten und durch Benutzung verschiedener Okulare und Objektive. So besteht z. B. bei dem für die Untersuchungen verwandten Spaltultramikroskop (Fa. Leitz, Wetzlar) unter Benutzung von drei Netzplatten (0,5, 1 und 2 mm Kantenlänge), drei Okularen (6×, 10× und 20×) und zwei Objektiven (6× und 10×) bei Spaltbildbreiten zwischen 10 und 60 μ die Möglichkeit, Zählräume einzustellen, deren Größe, nach den erwähnten Angaben berechnet, zwischen 0,3 und $261{,}4 \cdot 10^{-4}$ mm³ liegt. Hierbei wurde berücksichtigt, daß die Höhe des Zählraumes nicht größer als die Schärfentiefe des Beobachtungsmikroskops sein darf.

Systematische Untersuchung der Teilchenzählungen in Aerosolen mit dem Spaltultramikroskop.

Experimentelle Grundlagen der Untersuchung.

Wenn die mit dem Spaltultramikroskop ausgeführten Zählungen in Aerosolen wie ursprünglich angenommen zu absolut richtigen Ergebnissen führen, so dürfte die Größe und Einstellung des Raumes, in dem die Zählungen vorgenommen werden, das Zählergebnis nicht beeinflussen. Versuche an stets in gleicher Weise durch photochemische Zersetzung von Eisenpentakarbonyl hergestellten Eisenoxydrauchen[17]) zeigten aber, daß dies nicht der Fall ist. Die für die Volumeneinheit gefundene Teilchenzahl war um so höher, je kleiner die Spaltbreite, also die Höhe des Zählraumes eingestellt wurde; sie wuchs mit der Verwendung größerer Netzplatten und war abhängig von den in das Beobachtungsmikroskop eingesetzten Okularen und Objektiven[18]). Das Volumen des Raumes, in dem Teilchen gesehen

[17]) Photochemische Darstellung von Eisenoxydrauch siehe G. Jander und A. Winkel, Fußnote 2.
[18]) Vgl. auch G. Jander und E. Wygasch, Kolloid-Z. **85**, 1 (1938).

und gezählt werden, stimmt also offenbar nicht mit der von der Auszählung von Liquidosolen her übernommenen Berechnung der Zählraumgröße überein.

Quantitativ läßt sich das wirkliche Verhältnis der Größe der verschieden eingestellten Zählräume zueinander aus diesen Versuchen nicht bestimmen. Infolge der dauernden Abnahme der Teilchenzahl lassen sich nur Zählungen in Aerosolproben gleichen Alters miteinander vergleichen. Aber auch dann ist die Fehlerbreite der Zählungen und der Reproduzierbarkeit der Aerosoldarstellung noch zu groß, um vor allem kleinere Differenzen mit Sicherheit zu bestimmen. Diese Schwierigkeit des Vergleiches der Teilchenzählungen in verschiedenen Zählräumen ist also in erster Linie bedingt durch die Instabilität der Aerosole. Daher sind derartige systematische Untersuchungen bisher nur an Liquidosolen durchgeführt worden, deren Teilchenzahl sich während der Versuchsdauer praktisch nicht ändert. Für die einzelnen Zählungen stehen also hier stets Proben gleicher Teilchenzahl zur Verfügung. Diese für die Durchführung von Vergleichszählungen notwendige Bedingung läßt sich bei Aerosolen annähernd nur dadurch erreichen, daß unter konstanten Darstellungsbedingungen kontinuierlich ein Aersosol erzeugt wird. Die einzelnen Zählungen können dann in Aerosolproben gleicher Herstellung und gleichen Alters und damit auch stets gleicher Teilchenzahl ausgeführt werden.

Die kontinuierliche Darstellung von Aerosolen mit während längerer Zeit konstant bleibender Anfangskonzentration und -teilchenzahl gelang auf verschiedene Weise.

Mit Hilfe eines Zerstäubers[19]) konnten derartige Nebel von Paraffin oder Ölsäure hergestellt werden. Der Medikamentenzerstäuber wurde hierzu über ein Reduzierventil an eine Preßluftflasche angeschlossen und Paraffin bzw. Ölsäure mit einem über die Versuchsdauer konstant gehaltenen Druck versprüht. Die Höhe des Druckes richtete sich danach, ob ein Nebel geringer Teilchenzahl zum Vergleich großer Zählräume oder ein solcher hoher Teilchenkonzentration zum vergleichenden Zählen in kleinen Zählräumen gewünscht wurde. Weitere Regulierungsmöglichkeiten zur Herstellung möglichst verdünnter, feinteiliger Nebel waren Einschalten von Wattefiltern in den Weg des Nebels oder besser teilweises Verstopfen der Flüssigkeitsansaugkapillaren des Zerstäubers. Bei der Darstellung von Ölsäurenebeln mußte immer so verfahren werden, um nicht zu konzentrierte, grobteilige Nebel zu erhalten. Der im Zerstäuber gebildete Nebel wurde zur Abscheidung gröberer Tröpfchen noch durch eine Bleispirale von 2,6 m Rohrlänge, 13 mm Spiraldurchmesser und 2 mm lichter Rohrweite geschickt. Das mittlere Tröpfchengewicht der so erhaltenen Nebel lag je nach der Strömungsgeschwindigkeit (2—5 Liter/Min.) zwischen 18 und $50 \cdot 10^{-15}$ g.

Zur kontinuierlichen Darstellung feinteiligen Salmiakrauches wurden zwei Luftströme, die Ammoniak bzw. Chlorwasserstoff enthielten, miteinander gemischt. Hierzu wurden ihnen gleiche Teile über konzentrierte wässerige Lösungen von Ammoniak bzw. Salzsäure gleichen Partialdruckes geleiteter Luft beigemengt. Die Regulierung der Ammoniak- bzw. Chlorwasserstoffzugabe erfolgte durch einen Präzisionshahn. Die Teilchenkonzentration konnte durch Zwischenschaltung von Filtern oder durch Änderung der Strömungsgeschwindigkeit beeinflußt werden; denn mit der Strömungsgeschwindigkeit ändert sich auch das Alter und damit die Teilchenzahl des auszuzählenden Aerosols. Das mittlere Einzelteilchengewicht der so erzeugten Salmiakrauche lag je nach den Versuchsbedingungen zwischen 7 und $25 \cdot 10^{-15}$ g.

Weiter wurde ein Verfahren entwickelt zur kontinuierlichen Darstellung sehr verdünnten und feinteiligen Zinkchloridrauches. Absolut trockenes, geschmolzenes Zinkchlorid, das sich in einem Porzellanschiffchen befand, wurde in einem 50 cm langen, mit einer Heizspirale umwickelten Quarzrohr auf 400—600° erhitzt. Die Temperatur wurde mit einem neben dem Schiffchen im Quarzrohr angebrachten Thermoelement gemessen. Über das erhitzte Zinkchlorid wurde ein über Phosphorpentoxyd getrockneter Luftstrom geleitet. Beim Austritt aus dem Quarzrohr wurde dieser je nach der Temperatur mit mehr oder weniger Zinkchloriddampf beladene Luftstrom durch Mischung mit kalter Luft verdünnt und abgekühlt. Hierbei kondensierte sich aus dem Zinkchloriddampf sehr feinteiliger Zinkchloridrauch, dessen Konzentration und Teilchenzahl durch Änderung der Temperatur und der Strömungsgeschwindigkeit geregelt werden konnte. Je nach den Darstellungsbedingungen lag das mittlere Teilchengewicht dieser Zinkchloridrauche zwischen 0,24 und $1{,}0 \cdot 10^{-15}$ g. Die Trocknung der Luft und des Zinkchlorids erwies sich als notwendig, da sonst durch Hydrolyse freie Salzsäure entsteht und die Verdampfung des Zinkchlorids im Schiffchen durch Bildung

[19]) Medikamentenzerstäuber der Fa. Draeger, Lübeck.

einer Zinkoxydschicht soweit gehemmt wird, daß die Versuchsbedingungen während der Versuchsdauer nicht mehr genügend konstant bleiben.

Das nach einem der beschriebenen Verfahren dargestellte Aerosol ging zum größeren Teil durch einen mit Filtertabletten (Schleicher und Schüll Nr. 292) beschickten Filtervorstoß, in dem der Schwebstoff zurückgehalten wird, und weiter durch eine Gasuhr zur Bestimmung des entsprechenden Aerosolvolumens. Dieser Teil des Nebels dient der Konzentrationsbestimmung. Der weitaus kleinere Teil gelangte durch einen über eine Untersetzung mit einem Synchronmotor verbundenen Hahn in die Zählkammer und trat dann durch ein Filter aus der Apparatur aus. Die Untersetzung wurde so gewählt, daß der Hahn sich im Verlauf von 2 sec einmal öffnet und schließt. Während des Öffnens wird durch den Überdruck innerhalb der Apparatur eine neue Nebelprobe in den Zählraum gedrückt, in der dann bei geschlossenem Hahn zu einem durch eine mit dem Synchronmotor verbundene Klingel gegebenen Zeichen eine Einzelzählung ausgeführt wird. Aus je 50 derartigen aufeinanderfolgenden Zählungen wurde der Mittelwert genommen. Der Strömungswiderstand des hinter der Zählkammer befindlichen Filters wurde so eingestellt, daß bei einmaliger Öffnung des Hahnes etwa 5—10 cm^3 Nebel die Kammer passierten. Größere, auf einmal hindurchgehende Mengen würden die Druckverhältnisse innerhalb der Apparatur und damit die kontinuierliche Aerosoldarstellung ungünstig beeinflussen.

Aus den auf dem Filter niedergeschlagenen Aerosolmengen und dem entsprechenden Volumen ergibt sich die Gewichtskonzentration des Aerosols. Die quantitative Bestimmung erfolgte bei Paraffin auf gravimetrischem Wege; Ölsäure wurde im alkoholischen Extrakt des Filters nach der von G. Jander und K. Weitendorf[20]) zur Bestimmung von Fettsäuren entwickelten Methode konduktometrisch mit Natronlauge titriert. Die Bestimmung von Ammonium- und Zinkchlorid erfolgte ebenfalls durch konduktometrische Titration des alkoholischen Filterextraktes mit Silbernitrat. Außerdem wurden zur Kontrolle noch Zinkbestimmungen mittels Dithizon auf kolorimetrischem Wege[21]) durchgeführt, die mit den entsprechenden Chlorbestimmungen gut übereinstimmten.

Die Konstanthaltung der Versuchsbedingungen während eines Zählversuches gelang meistens nicht vollständig. Die Manometer an den zur Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit benutzten Reduzierventilen waren zu unempfindlich, um ein genaues Nachstellen der Ventile bei sinkendem Druck der Preßluftflaschen zu ermöglichen. Es mußte daher ein leichtes Nachlassen der Strömungsgeschwindigkeit während der Dauer des Versuches in Kauf genommen werden, das sich besonders bei niedrigem Druck der Preßluftflasche in einem allmählichen, aber deutlich wahrnehmbaren Absinken der Aerosolkonzentration und der Teilchenzahl bemerkbar machte.

Um diesen störenden Gang bei der Auswertung der Versuche auszuschließen, wurden die Zählungen beim Vergleich verschieden eingestellter Zählräume stets in einer bestimmten Reihenfolge ausgeführt. Sollten z. B. vier durch Änderung der optischen Einstellung voneinander verschiedene Zählräume a, b, c und d miteinander verglichen werden, so wurden je 50 Zählungen in der Reihenfolge a, b, c, d, dann d, c, b, a und wieder a, b, c, d, d, c, b und a ausgeführt. Die für einen derartigen Versuch benötigte Zeit betrug, da je 50 Zählungen mit entsprechender Einstellung des Zählraumes etwa 3—4 Minuten in Anspruch nahmen, dreiviertel bis eine Stunde. Die Mittelwerte aus den insgesamt je 200 Einzelzählungen bei a, b, c und d fallen so auf den gleichen Zeitpunkt, für den auch der gefundene Mittelwert der Konzentrationsbestimmung gilt.

Um Zählfehler subjektiver Art auszuschalten, wurden zu allen Versuchen Parallelversuche von anderen Beobachtern gemacht oder es wechselten sich zwei Beobachter bei einem Versuch ab. Dies geschah in der Weise, daß hierdurch der Vergleich verschiedener Einstellungen des Zählraums nicht beeinflußt werden konnte, also etwa in folgender Reihenfolge:

Beobachter: A A B B A A B B B B A A B B A A
Einstellung: a b c d d c b a a b c d d c b a.

Ist die Abnahme der Konzentration und der Teilchenzahl während der Versuchsdauer annähernd stetig und gleichförmig, so wird der Einfluß auf das Ergebnis der Zählungen durch diese Zählreihenfolge weitgehend ausgeschaltet.

Es sind nunmehr die Voraussetzungen gegeben, um systematisch die bei der Teilchenzählung in Aerosolen auftretenden Differenzen zu untersuchen.

Bestimmung der Größe des Zählraumes.

Nach dem Ergebnis der bereits angeführten Versuche mit Eisenoxydrauch erschien es zu-

[20]) G. Jander und K. Weitendorf, Angew Chem. **45**, 705 (1932).

[21]) H. Fischer und G. Leopoldi, Z. analyt. Chem. **107**, 241 (1936).

nächst notwendig, die tatsächliche Größe des Zählraumes nachzuprüfen und auszumessen. Wie schon erwähnt, bildet das in die Zählkammer einfallende Licht ein vom Beleuchtungsobjektiv bis zur Spaltabbildung konvergierendes, hinter dieser wieder divergierendes Strahlenbündel. Fig. 2 zeigt den Strahlengang in der Ebene der Beleuchtungs- und der Beobachtungsachse.

Die Linienzüge DEA und CFB bezeichnen die Begrenzungen des Lichtbündels, wobei das Spaltbild in der zur Zeichenebene senkrechten Ebene durch EF liegt und die Höhe EF = s hat. Die Geraden durch AB und CD begrenzen den von den Kanten der Netzplatte eingeschlossenen Querschnitt durch den Zählraum.

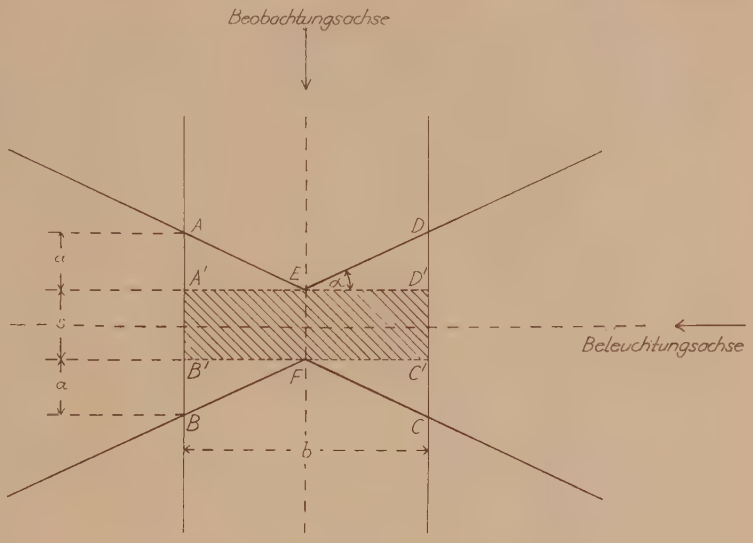


Fig. 2

Der ausgeleuchtete Schnitt durch den Zählraum hat also die Form eines Doppeltrapezes ABFCDEA, während der bisherigen Berechnung immer das schraffierte Rechteck A′ B′ C′ D′ zugrunde gelegt ist. Bezeichnet b den Abstand der Geraden durch AB und CD, also die durch die quadratische Netzplatte gegebene Länge der Seiten des Zählraumes, so ergibt sich für den rechteckigen Zählraum der Inhalt

$$Z = b^2 \cdot s,$$

während die tatsächliche Größe des ausgeleuchteten Raumes

$$Z' = b^2 \cdot (s + a)$$

beträgt, wobei $a = AA' = BB' = CC' = DD'$ gesetzt ist[22]). Die Größe des so gemachten Fehlers ist abhängig von der Größe von a. a läßt sich ausdrücken durch

$$a = \frac{b \cdot \operatorname{tg} \alpha}{2},$$

wo α der Winkel ist, den die Begrenzungen des Strahlenbündels AE, BF, CF und DE mit der Beleuchtungsachse bilden. Das Verhältnis des wirklichen Zählraumes zum bisher berechneten ist also

$$Z' : Z = \left(1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{b}{s} \cdot \operatorname{tg} \alpha\right) : 1 .$$

Man sieht, daß der Fehler nach der alten Berechnung um so größer ist, je größer b und tg α, je kleiner s sind. Hier wird bereits der Unterschied gegenüber der Auszählung von Hydrosolen klar. Da die Teilchenzahl in Liquidosolen, wie schon erwähnt, viel größer ist als in Aerosolen, kommt man mit viel kleineren Zählräumen aus. Während Tourila[23]) unter einem Netz von weniger als 6 μ Kantenlänge auszählte, betrug die Netzkantenlänge bei unseren Versuchen 54—660 μ. Aber auch bei der Auszählung sehr

[22]) Dieser vereinfachten Berechnung liegen folgende Annahmen zugrunde: 1. Der gezeichnete Querschnitt durch den wirklichen Zählraum ist auch in bezug auf die Beobachtungsachse symmetrisch. Dies ist streng nur der Fall für eine punktförmige Abbildung, also für $s \to 0$. Da aber von der Netzplatte maximal eine Fläche von 0,66 · 0,66 mm² (bei Objektiv 6×, Okular 6× und Netzplatte 2 mm) herausgeschnitten wird, die Strecke $A'E$ (max. 0,33 mm) also klein gegenüber der Brennweite des Beleuchtungsobjektivs (über 1 cm), und die Höhe der Spaltabbildung (max. 0,1 mm) ebenfalls klein gegenüber der Öffnung des Beleuchtungsobjektivs (bei völliger Abblendung noch 0,6 mm) ist, ist diese Vereinfachung noch zulässig. 2. Aus denselben Gründen kann man auch annehmen, daß jeder Querschnitt durch den wirklichen Zählraum parallel zur Ebene der Spaltabbildung durch EF rechteckig ist. Dies ist natürlich annähernd auch nur in nächster Nähe der Ebene durch EF der Fall, da der Querschnitt des Lichtbündels in größerer Entfernung von EF kreisförmig wird. 3. Die durch die Netzkanten gegebene Seitenlänge b des Zählraums ist in verschiedener Entfernung vom Beobachtungsobjektiv nicht gleich groß, da die Geraden durch AB und CD nicht parallel sind. Da aber die Höhe des Zählraumes klein ist gegenüber der Brennweite des Beobachtungsobjektivs, kann man in erster Annäherung $AD = A'D' = B'C' = BC = b$ setzen.

[23]) Tuorila, loc. cit. 223.

grober Liquidosole liegen die Verhältnisse für diese wesentlich günstiger. Infolge der Brechung des Lichtes an den Grenzflächen Luft—Liquidosol ist der Winkel α kleiner und die Tiefenschärfe größer, nämlich:

$$\operatorname{tg}\alpha' = \operatorname{tg}\alpha \cdot \frac{1}{\sqrt{n^2 + \operatorname{tg}^2\alpha\,(n^2-1)}} \text{ und } s' = s \cdot n,$$

wenn s die Tiefenschärfe in Luft und n der Brechungsexponent des Dispersionsmittels sind. Das Verhältnis des wirklichen Zählraumes zur bisherigen Berechnung wäre dann

$$Z' : Z = \left(1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{b}{s \cdot n} \cdot \operatorname{tg}\alpha \cdot \frac{1}{\sqrt{n^2 + \operatorname{tg}^2\alpha\,(n^2-1)}}\right).$$

Man sieht, daß der verursachte Fehler in Liquidosolen gegenüber Aerosolen bei derselben optischen Einstellung des Zählraumes noch nicht das $1/n^2$-fache beträgt, in Hydrosolen, also für $n = 1{,}35$, annähernd um die Hälfte kleiner ist.

Zur Bestimmung der wirklichen Größe des Zählraumes benötigt man also drei Größen:

1. b = Kantenlänge des von der Netzplatte aus dem Zählraum herausgeschnittenen Raumes quadratischer Grundfläche,
2. s = Höhe des vom Beleuchtungsobjektiv entworfenen Spaltbildes und
3. α = Winkel, den die Begrenzung des Lichtbündels in der Ebene der Beobachtungs- und Beleuchtungsachse mit letzterer bildet.

Die Kantenlänge der durch die Netzplatte gegebenen quadratischen Grundfläche des Zählraumes wurde mit einem Objektmikrometer ausgemessen. Tabelle II gibt die Messungen für die verwandten Netzplatten, Okulare und Objektive wieder.

Tabelle II. Kantenlänge der quadratischen Grundfläche des Zählraumes für Netzplatten 0,5, 1 und 2 mm, Okulare 6×, 10× und 20× und Objektive 6× und 10×.

Objektiv	Okular	Kantenlänge in μ bei Netzplatte 0,5 mm	1 mm	2 mm
6×	6×	161	332	660
6×	10×	137	283	562
6×	20×	99	205	407
10×	6×	88	180	360
10×	10×	75	155	307
10×	20×	54	112	222

Zur Messung von s und α wurde der Spalt um 90° gedreht, so daß die Beobachtungsachse senkrecht auf dem in Fig. 2 dargestellten Schnitt steht, dieser also durch Vergleich mit einem Okularmikrometer ausgemessen werden kann. Der Lichtstrahl wurde sichtbar gemacht durch Beschicken der Kammer mit einem nicht zu konzentrierten und nicht zu grobteiligen Aerosol, das während der Ausmessung die Kammer durchströmte. Die einzelnen Teilchen waren so als helle Striche, die den ganzen vom Lichtstrahl erfüllten Raum durchsetzten, sichtbar, so daß dieser sehr gut ausgemessen werden konnte.

Die Messung der Höhe der Spaltabbildung führte zu denselben Werten, wie sie sich aus der Einstellung der Spaltbreite und dem Abbildungsmaßstab des Beleuchtungsobjektivs ergaben.

Zur Bestimmung von α, dessen Größe von der Abblendung des Beleuchtungsobjektivs abhängig ist, wurde zunächst eine willkürliche Skala

Tabelle III. Größe von $\operatorname{tg}\alpha$ in Abhängigkeit von der Spaltbreite und der Abblendung.

Spaltbr. in μ	$\operatorname{tg}\alpha$ für Blende 1	2	3	4	5
10	0,2858	0,2550	0,1726	0,0900	0,0282
100	0,2808	0,2500	0,1676	0,0850	0,0232

Tabelle IV. Größe des Zählraumes nach der bisherigen Berechnung.

Objektiv	Okular	Spaltbr. in μ	Wert für $b^2 \cdot s \cdot 10^4$ in mm³ bei Netzplatte 0,5 mm	1 mm	2 mm
6×	6×	10	2,59	11,02	43,6
		20	5,18	22,04	87,1
		30	7,78	33,06	130,6
		40	10,36	44,09	174,2
		50	12,96	55,1	217,8
		60	15,55	66,1	261,4
		100	25,92	110,2	435,5
	10×	10	1,88	8,01	31,6
		20	3,75	16,02	63,2
		30	5,63	24,03	94,8
		40	7,51	32,04	126,3
		50	9,37	40,05	157,9
	20×	10	0,98	4,20	16,6
		20	1,96	8,40	33,1
		25	2,45	10,51	41,4
		30	2,94	12,60	49,7
10×	6×	10	0,77	3,24	12,96
		20	1,55	6,48	25,9
		30	2,32	9,72	38,9
		50	3,87	16,20	64,8
	10×	10	0,56	2,40	9,43
		20	1,12	4,81	18,86
	20×	10	0,292	1,254	4,93
		12	0,350	1,505	5,91

am Stellring der Blende im Beleuchtungsobjektiv angebracht, so daß fünf verschiedene Blendeneinstellungen stets reproduziert werden konnten. Bei Einstellung 1 war die Blende ganz offen, bei 5 bis zum Anschlag geschlossen. Es wurde nun die Breite des Lichtkegels in einem bestimmten Abstande vor und hinter der Spaltabbildung bei Spaltbreiten von 10 μ und 100 μ ausgemessen (in Fig. 2 also die Strecke $(s + 2a)$ im Abstande $b/2$ von der Spaltabbildung EF). Die aus diesen Messungen für $\operatorname{tg}\alpha = 2 \cdot \frac{a}{b}$ für die Spaltbreiten 10 und 100 μ berechneten Werte gibt Tabelle III wieder. Die Zwischenwerte werden durch Interpolation erhalten.

Mit Hilfe der in den Tabellen II und III zusammengestellten Werte für b und $\operatorname{tg}\alpha$ läßt sich nun die Größe des Zählraumes für alle möglichen Kombinationen nach der Formel

$$Z = b^2 \cdot s \cdot \left(1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{b}{s} \cdot \operatorname{tg}\alpha\right)$$

berechnen. In den Tabellen IV und V sind die Werte für die Zählraumgröße nach der bisherigen Berechnung ($b^2 \cdot s$) bzw. für den Faktor

$$\left(1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{b}{s} \cdot \operatorname{tg}\alpha\right),$$

der das Verhältnis des wirklichen Zählraumes zu der bisherigen Berechnung angibt, zusammengestellt. Durch Multiplikation der entsprechenden Zahlenwerte aus den Tabellen IV und V ergibt sich die wirkliche Größe des Zählraumes.

Tabelle V zeigt, daß der nach der alten Berechnung gemachte Fehler mehrere hundert Prozent betragen kann. Wenn auch diese Zahlenwerte ihrem absoluten Betrage nach nur Gültigkeit für das von uns benutzte Ultramikroskop haben, so sind doch die Verhältnisse größenordnungsmäßig die gleichen für alle ultramikroskopischen Einrichtungen, soweit diese mit Beleuchtungsobjektiven ähnlicher Apertur und Mikroskopen vergleichbarer Fokustiefe ausgestattet sind. Dies ist, soweit mir bekannt ist, weitgehend der Fall. Die mögliche Größe des Fehlers, den man bei der von Hydrosolen her üblichen Berechnung des Zählraumes machen kann, würde ausreichen, um die großen Abweichungen, die

Tabelle V. Verhältnis der wirklichen Zählraumgröße zur bisherigen Berechnung.

Wert der Verhältniszahl $(1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{b}{s} \cdot \operatorname{tg}\alpha)$ bei

Objektiv	Okular	Spaltbreite in μ	Netzplatte 0,5 mm Blende 1	2	3	4	5	Netzplatte 1 mm Blende 1	2	3	4	5	Netzplatte 2 mm Blende 1	2	3	4	5
6×	6×	10	3,30	3,05	2,39	1,72	1,23	5,75	5,23	3,87	2,49	1,47	10,43	9,42	6,73	3,97	1,93
		20	2,15	2,03	1,70	1,36	1,11	3,37	3,11	2,43	1,74	1,23	5,71	5,20	3,84	2,47	1,46
		30	1,77	1,69	1,46	1,24	1,07	2,58	2,42	1,95	1,49	1,15	4,13	3,80	2,89	1,98	1,30
		40	1,57	1,51	1,34	1,18	1,05	2,18	2,05	1,71	1,37	1,11	3,35	3,09	2,41	1,73	1,22
		50	1,45	1,40	1,27	1,14	1,04	1,94	1,83	1,56	1,28	1,09	2,87	2,68	2,12	1,58	1,17
		60	1,38	1,34	1,23	1,12	1,03	1,78	1,69	1,47	1,24	1,07	2,56	2,39	1,93	1,48	1,14
		100	1,22	1,20	1,13	1,07	1,02	1,47	1,41	1,28	1,14	1,04	1,93	1,83	1,55	1,28	1,08
	10×	10	2,96	2,75	2,18	1,62	1,19	5,04	4,61	3,44	2,27	1,40	9,03	8,17	5,85	3,53	1,79
		20	1,98	1,88	1,59	1,31	1,10	3,02	2,81	2,22	1,63	1,20	5,01	4,58	3,42	2,26	1,39
		30	1,65	1,58	1,39	1,20	1,06	2,34	2,19	1,81	1,42	1,13	3,66	3,38	2,60	1,83	1,25
		40	1,48	1,43	1,29	1,15	1,05	2,01	1,90	1,61	1,31	1,09	3,00	2,79	2,20	1,62	1,19
		50	1,38	1,34	1,23	1,12	1,04	1,81	1,72	1,48	1,25	1,07	2,59	2,41	1,95	1,49	1,15
	20×	10	2,41	2,26	1,85	1,45	1,14	3,93	3,61	2,77	1,92	1,29	6,82	6,19	4,51	2,83	1,57
		20	1,71	1,64	1,43	1,22	1,07	2,47	2,31	1,89	1,46	1,14	3,91	3,60	2,75	1,91	1,28
		25	1,57	1,51	1,34	1,18	1,05	2,17	2,04	1,70	1,37	1,11	3,32	3,07	2,40	1,73	1,22
		30	1,47	1,42	1,28	1,15	1,04	1,97	1,86	1,58	1,30	1,09	2,94	2,73	2,17	1,60	1,18
10×	6×	10	2,26	2,12	1,76	1,40	1,12	3,57	3,30	2,55	1,81	1,25	6,14	5,59	4,11	2,62	1,51
		20	1,63	1,56	1,38	1,20	1,06	2,28	2,15	1,77	1,40	1,12	3,57	3,29	2,55	1,80	1,25
		30	1,41	1,37	1,25	1,13	1,04	1,85	1,76	1,51	1,27	1,08	2,71	2,52	2,03	1,53	1,16
		50	1,26	1,23	1,15	1,08	1,02	1,51	1,45	1,31	1,16	1,05	2,02	1,91	1,61	1,32	1,09
	10×	10	2,07	1,96	1,65	1,34	1,11	3,22	2,98	2,34	1,70	1,22	5,39	4,91	3,65	2,38	1,43
		20	1,54	1,48	1,33	1,17	1,05	2,11	1,99	1,67	1,35	1,11	3,20	2,96	2,32	1,69	1,21
	20×	10	1,77	1,69	1,47	1,24	1,08	2,60	2,43	1,97	1,50	1,16	4,17	3,83	2,92	2,00	1,31
		12	1,64	1,57	1,39	1,20	1,06	2,33	2,19	1,80	1,42	1,13	3,64	3,36	2,59	1,83	1,26

z. B. Wythlaw-Gray[24]) beim Vergleich mit anderen Zählmethoden fand, zu erklären.

Vergleich der Zählergebnisse mit der wirklichen Zählraumgröße.

Wird der Berechnung der Teilchenkonzentration die ausgemessene, wirkliche Größe des Zählraumes zugrundegelegt, so müßte die Teilchenzählung in Aerosolen nunmehr unabhängig von der Einstellung des Zählraumes zu übereinstimmenden Ergebnissen führen, vorausgesetzt, daß keine weiteren Fehlerquellen das Zählergebnis beeinflussen.

Zunächst wurden Zählungen ausgeführt, bei denen die Einstellung des Zählraumes bis auf die Blende unverändert blieb. Nach der alten Berechnung dürfte verschieden starke Abblendung des Beleuchtungsobjektivs die Größe des Zählraumes praktisch überhaupt nicht verändern, die gefundene mittlere Teilchenzahl müßte also unabhängig von der Abblendung stets gleichbleiben. Wie die folgenden Versuche zeigen, ist das aber keineswegs der Fall. Tabelle VI gibt als Beispiel die Daten eines Zählversuches wieder.

Wie der Vergleich der Abweichung vom Mittelwert der Teilchenzahl im mm³ für die alte und korrigierte Zählraumbestimmung zeigt, stimmen die gefundenen mittleren Teilchenzahlen mit der wirklichen Zählraumgröße gut überein, während die Abweichungen bei Zugrundelegung der alten Berechnung die Zählfehlergrenze weit überschreiten. Die Zusammenstellung der Ergebnisse einer größeren Zahl von Versuchen in Tabelle VII zeigt

Tabelle VI. Zählungen bei verschieden starker Abblendung. Versuch 11, 15: Paraffinnebel ca. 300 mg/m³, mittleres Teilchengewicht ca. $30 \cdot 10^{-15}$ g. Einstellung des Zählraums: Ob 10×, Ok 6×, Spalt 10 μ, Netzplatte 0,5 mm.

Blende		1	2	3	4	5
Zählraum[25])	alt	0,774	0,774	0,774	0,774	0,774
	korr.	1,749	1,640	1,362	1,084	0,867
Teilchenzahl in je 50 Zählungen	1.	107	88	81	70	53
	2.	94	87	74	60	51
	3.	107	79	79	58	48
	4.	85	92	72	55	54
Mittlere Teilchenzahl im Zählraum		1,98	1,70	1,50	1,22	1,02
im mm³ · 10^{-4}	alt	2,56	2,20	1,94	1,58	1,32
	korr.	1,13	1,04	1,10	1,13	1,18
Abweichung vom Mittelwert in Proz.	alt	+33	+15	+1	—18	—31
	korr.	+ 1	— 7	—1	+ 1	+ 6

Tabelle VII. Zählungen bei verschieden starker Abblendung.

Zählraumeinstellung Ob	Ok	Netz (mm)	Spalt in μ	Teilchenzahl im mm³	Abweichung vom Mittelwert in Proz. bei Blende 1	2	3	4	5
10×	6×	0,5	10	11140	+ 1	— 7	— 1	+ 1	+ 6
10×	10×	0,5	20	4710	+ 3	—11	+10	+ 5	— 8
10×	6×	0,5	20	5150	+ 6	0	— 1	— 6	— 1
10×	6×	0,5	30	5490	+ 2	— 3	+ 1	— 3	+ 1
10×	6×	0,5	50	2070	— 2	— 7	+ 4	+ 4	+ 1
6×	6×	0,5	20	1120	0	+ 1	— 3	— 4	+ 5
6×	6×	0,5	30	508	+ 3	+ 2	— 6	+ 4	— 3
6×	6×	0,5	50	271	+ 5	+ 5	— 9	— 5	+ 4
10×	6×	1	10	1760	— 2	— 2	+ 4	— 2	
6×	20×	1	20	393	— 4	— 6	+ 1	+ 1	+ 9
10×	6×	1	30	665	+ 4	— 7	— 2	+ 1	— 6
10×	6×	1	50	370	+ 2	0	+ 6	— 3	— 5
6×	6×	1	50	216	+ 4	— 6	+ 3	0	— 2
6×	6×	1	50	140	+ 8	+ 5	— 6	— 2	— 6
6×	6×	1	100	157	— 2	— 4	+ 1	+ 1	+ 5
10×	6×	2	10	234	—18	—18	— 8	+12	+33
10×	6×	2	20	189	—10	— 6	—11	+ 5	+26
10×	6×	2	30	95	—12	— 8	— 7	— 1	+16
10×	6×	2	50	133	+ 2	— 3	0	+ 5	— 3
6×	6×	2	10	25	—11	—16	—12	— 7	+45
6×	10×	2	20	64	— 1	— 8	+ 6	— 1	+ 6
6×	6×	2	20	24	—12	—17	— 2	+18	+15
6×	6×	2	30	32	—10	—17	— 2	+ 3	+19
6×	6×	2	50	31	— 1	+ 5	— 1	+ 3	— 4

[24]) Whytlaw-Gray, loc. cit., Fußnote 5, 268.

[25]) Die Größe des Zählraums nach der bisherigen Berechnung ist als „alt", die wirkliche Größe als „korr." bezeichnet.

daß gute Übereinstimmung zwischen den Teilchenzählungen und der wirklichen Zählraumgröße bei Verwendung der Netzplatten 0,5 und 1 mm besteht. Nur die Zählungen mit Netzplatte 2 mm sind teilweise mit größeren Fehlern behaftet, die außerhalb der Fehlergrenze der Teilchenzählung liegen.

Der Vergleich von Zählräumen, die sich durch verschiedene Einstellung der Spaltbreite voneinander unterscheiden, führte bei der Auszählung feinteiliger Salmiakrauche (mittl. Teilchengewicht $7—25 \cdot 10^{-15}$ g) zu gut übereinstimmenden Ergebnissen, wie die Versuchsreihen 1—7 in Tabelle VIII zeigen.

Tabelle VIII. Zählungen bei verschiedener Breite des Spaltbildes.

Nr.	Zählraumeinstellung Ob	Ok	Netz (mm)	Blende	Teilchenzahl im mm³	Abweichung vom Mittelwert in Proz. bei Spalt 10	20	30	50
					Salmiakrauch				
1	10×	6×	0,5	3	5850	+ 7	+ 2	— 2	— 6
2	10×	6×	0,5	2	4205	+ 3	— 3	+10	— 9
3	6×	10×	0,5	3	1520	+ 7	+ 3	— 7	— 4
4	10×	6×	1	3	595	— 4	+11	— 4	— 3
5	6×	10×	1	3	461	— 7	— 6	+10	+ 3
6	10×	6×	2	3	312	— 1	+ 2	0	— 2
7	10×	6×	2	2	295	— 8	+ 1	+ 7	— 1
					Paraffinnebel				
8	10×	6×	0,5	5	3020	+30	0	—10	—21
9	10×	6×	0,5	4	3050	+26	— 3	— 9	—13
10	10×	6×	0,5	3	2710	+19	+ 2	— 4	—17
11	10×	6×	0,5	2	2520	+14	+ 5	—10	— 8
12	10×	6×	0,5	1	3930	+17	+ 3	— 5	—14
13	10×	6×	1	5	504	+25	— 1	— 3	—21
14	10×	6×	1	4	860	+ 6	+10	— 2	—13
15	10×	6×	1	2	480	+21	0	—10	—11
16	10×	6×	1	1	680	+ 3	+ 6	0	— 8
17	10×	6×	2	5	475	+22	— 6	— 9	—18
18	10×	6×	2	4	266	+23	+ 7	— 2	—27
19	10×	6×	2	3	102	+17	+13	— 5	—17
20	10×	6×	2	1	89	— 2	0	0	+ 3
21	6×	6×	2	2	31	— 3	— 1	+ 7	— 4
22	6×	6×	2	1	21	— 1	+ 4	+ 1	— 5

Bei den Zählungen an Paraffinnebeln (mittl. Teilchengewicht $30—60 \cdot 10^{-15}$ g) ergaben sich aber meist beträchtliche Abweichungen, wie aus den Versuchsreihen 8—22 der Tabelle VIII zu ersehen ist. Trotz großer Schwankungen ihres absoluten Betrages liegen auch hier die Fehler stets in gleicher Richtung.

Es war daher zu erwarten, daß auch beim Vergleich der Zählungen in Zählräumen verschiedener optischer Einstellung größere Differenzen auftreten. Wie Tabelle IX zeigt, ist aber trotzdem noch eine wesentliche Verringerung der Fehler gegenüber der alten Berechnung festzustellen.

Im folgenden soll untersucht werden, welche Ursachen die noch auftretenden Fehler haben und wie sie abgestellt werden können.

Tabelle IX. Zählungen bei optisch verschiedener Einstellung des Zählraumes.

Nr.	Zählraumeinstellung Ob	Ok	Netz (mm)	Spalt in μ	Blende	Teilchenzahl im mm³	Abweichung vom Mittelwert in Proz. alt	korr.
1	6×	10×	1 0,5	10 50	3	682	$\pm\frac{32}{}$	$\frac{-}{+}17$
2	10× 6×	6×	1	50 20	2	251	$\frac{-}{+}51$	$\frac{-}{+}17$
3	6×	10×	2 1	10 50	4	124	$\pm\frac{53}{}$	$\frac{+}{-}6$
4	6×	10×	2 1	10 50	1	147	$\pm\frac{53}{}$	$\frac{-}{+}21$
5	10× 6×	6×	2	50 20	2	38	$\frac{-}{+}65$	$\frac{-}{+}27$

Ursachen der noch vorhandenen Unstimmigkeiten der Zählergebnisse.

Die in Tabelle VII und VIII aufgeführten Versuchsreihen mit Netzplatte 2 mm zeigen deutlich, daß trotz großer Schwankungen ihres absoluten Betrages die Fehler stets in der gleichen Richtung liegen. Beim Vergleich verschiedener Blendeneinstellungen sind die Fehler am größten bei kleiner Spaltbreite und stets bei offener Blende negativ, bei geschlossener positiv. Ob nun die Zählungen bei geschlossener oder offener Blende richtiger sind, läßt sich nicht ohne weiteres sagen. Hält man zunächst die bei starker Abblendung erhaltenen Ergebnisse für zuverlässiger, so müßte man bei offener Blende zu wenig Teilchen zählen, also nicht alle Teilchen im ausgemessenen Zählraum sehen können. Dies könnte daran liegen, daß die Flächenhelligkeit im Zählraum mit der Entfernung von der Ebene der Spaltabbildung abnimmt. Denn die Lichtstrahlen, die sich in dieser Ebene auf das Spaltbild konzentrieren, verteilen sich ja vor und hinter diesem auf einen mit wachsender Entfernung größer werdenden Querschnitt. Es wäre also denkbar, daß an den Stellen innerhalb des ausgemessenen Zählraumes, die am weitesten von der Ebene des Spaltbildes entfernt sind, die Flächenhelligkeit nicht mehr zur Sichtbarmachung aller Teilchen ausreicht. Diese Fehlerquelle müßte sich besonders bei Verwendung der größten Netzplatte bemerkbar machen, was auch tatsächlich der Fall ist.

Weiter ist zu beachten, daß die Höhe des Zählraumes in der Richtung der Beleuchtungsachse nach den Seiten hin zunimmt. Die Höhe kann dann an den Seiten des Zählraumes größer werden als die Schärfentiefe des Beobachtungsmikroskops. Die Teilchen würden dann in den Gebieten des Zählraumes, die außerhalb der im Mikroskop scharf abgebildeten Zone liegen, so unscharf und damit auch lichtschwach werden, daß sie nicht mehr wahrgenommen werden können. So ist z. B. bei Verwendung von Objektiv 6× und Okular 6× die Tiefenschärfe des Mikroskops 60 μ. Stellt man nun die Spalthöhe auf 30 μ, so beträgt bei vollgeöffneter Blende die Höhe des Zählraumes an den Seiten (in Fig. 2 die Strecken AB und DC) bei Verwendung von Netzplatte 0,5 mm das 1,27fache, von Netzplatte 1 mm bereits das 1,58fache und von Netzplatte 2 mm sogar das 3,63fache der Tiefenschärfe. Die Wahrscheinlichkeit, daß Teilchen infolge unscharfer, lichtschwacher Abbildung übersehen werden, ist also bei Zählungen mit Netzplatte 2 mm am größten.

Die Größe des Einflusses dieser beiden Faktoren — teilweise zu geringe Flächenhelligkeit und Überschreitung der Tiefenschärfe — läßt sich schwerlich berechnen oder auch nur abschätzen. Man muß daher diese Fehlerquellen durch möglichst große Abblendung ausschalten. Denn mit wachsender Abblendung wird das Strahlenbündel immer mehr parallel und damit werden die Unterschiede der Flächenhelligkeit an Stellen größeren Abstandes vom Spaltbild immer geringer. Die Abblendung muß so groß sein, daß der Zählraum auch an den Seiten nicht wesentlich höher ist, als der berechneten Tiefenschärfe entspricht.

Der Vergleich der Zählungen bei verschiedener Spaltbreite zeigt, daß die Größe des Zählfehlers abhängig ist von der mittleren Teilchengröße des ausgezählten Aerosols. Bei feinteiligem Salmiakrauch, dessen Teilchen nur mäßig lichtstark waren, ergab sich kein systematischer Fehler. Bei der Auszählung von grobteiligerem Paraffinnebel hingegen, dessen Teilchen viel heller waren, wurden bei kleinen Spaltbreiten stets zu viel oder bei großen zu wenig Teilchen gefunden. Außerdem machten wir hier die Beobachtung, daß die Größe des absoluten Fehlers stieg, wenn die Zählkammer vor dem Versuch nicht gründlich gereinigt worden war. Auf den Fenstern der Zählkammer befand sich dann von den vorangegangenen Versuchen her ein im Lichtkegel bei seitlicher Betrachtung deutlich sichtbarer, feiner Beschlag von Aerosolteilchen. Das an diesen entstehende Streulicht hellte das Dunkelfeld deutlich auf. Offenbar wurden durch diese sekundäre Lichtquelle, wie schon Whytlaw-Gray vermutete, auch Teilchen außerhalb des eigentlichen Zählraumes sichtbar gemacht. Nun konnte man bei der Auszählung bei kleinen Spaltbreiten neben hellen Teilchen stets einige sehr lichtschwache, kleine, scharf abgebildete Teilchen beobachten. Diese wurden natürlich immer mitgezählt. Hätte es sich aber bei diesen Teilchen um sehr kleine und aus diesem Grunde lichtschwache Partikelchen gehandelt, so müßten sie starke Brown'sche Bewegung gezeigt haben. Dies war aber nicht der Fall. Es ist daher die Annahme berechtigt, daß diese Teilchen sich außerhalb des ausgeleuchteten Zählfeldes, aber noch innerhalb der Zone scharfer mikroskopischer Abbildung befanden. Mit wachsender Spaltbreite wird diese scharf abgebildete Zone außerhalb des beleuchteten Zählraumes immer schmaler und verschwindet ganz, wenn die Höhe des Spaltbildes gleich der Schärfentiefe wird. Daher waren die lichtschwachen, scharfen und wenig beweglichen Teilchen auch bei größeren Spaltbreiten nicht mehr zu beobachten. Zählt man nun diese Teilchen nicht mit, so müßte sich

bessere Übereinstimmung zwischen Zählraumgröße und gefundener Teilchenzahl ergeben. In Tabelle X sind die Ergebnisse von Zählungen in Paraffinnebeln angeführt, die bis auf die Fortlassung scharfer, aber lichtschwacher und unbeweglicher Teilchen ebenso wie die in den Versuchsreihen 8—22 der Tabelle VIII wiedergegebenen Versuche ausgeführt wurden. Die Abweichungen liegen nunmehr tatsächlich innerhalb der Zählfehlergrenzen.

Tabelle X. Zählungen bei verschiedener Breite des Spaltbildes.
(Scharfe, aber lichtschwache und wenig bewegliche Teilchen nicht mitgezählt.)

Nr.	Zählraumeinstellung				Teilchenzahl im mm³	Abweichung vom Mittelwert in Proz. bei Spalt			
	Ob	Ok	Netz (mm)	Blende		10	20	30	50
1	10×	6×	0,5	3	2090	— 3	— 2	+ 4	+ 2
2	10×	6×	0,5	2	2550	0	+ 1	— 2	+ 1
3	10×	6×	1	3	525	— 3	— 7	+ 9	+ 1
4	10×	6×	2	5	185	— 6	+10	0	— 4
5	10×	6×	2	2	80	+ 4	— 4	— 2	+ 2

Die Entscheidung, ob ein Teilchen sich innerhalb des eigentlichen Zählraumes befindet oder außerhalb desselben liegt und nur durch Streulicht sichtbar gemacht wird, ist natürlich nicht immer eindeutig zu treffen und hängt von der Übung des Beobachters ab. Man wird daher einmal für peinliche Sauberhaltung der Zählkammer, also für Vermeidung überflüssigen Streulichtes Sorge tragen müssen. Weiter wird die Höhe des Spaltbildes so zu wählen sein, daß sie etwa gleich der Schärfentiefe ist. Durch Streulicht beleuchtete Teilchen außerhalb des tatsächlichen Zählraumes werden dann nicht nur lichtschwach, sondern auch unscharf abgebildet und heben sich daher nicht mehr genügend vom Dunkelfeld ab, um überhaupt gesehen werden zu können.

Zusammenfassend ergibt sich also, daß die Möglichkeit der Beeinflussung des Zählergebnisses durch die angeführten Fehlerquellen dann am geringsten ist, wenn die Höhe des Zählraumes in seiner ganzen Ausdehnung ungefähr gleich der Höhe der im Mikroskop scharf abgebildeten Zone ist. Dann ist die Flächenhelligkeit innerhalb des Zählraumes konstant, es werden keine Teilchen innerhalb des Zählraumes unscharf abgebildet und daher übersehen. Die durch Streulicht an Teilchen außerhalb des Zählraumes erzeugten, an sich schon lichtschwachen Beugungsscheibchen würden infolge unscharfer Abbildung nicht zu sehen sein. Eine solche Einstellung des Zählraumes läßt sich nur annähernd durch weitgehende Abblendung des Beleuchtungsobjektivs erreichen. Hierdurch wird aber die Intensität der Beleuchtung sehr stark herabgesetzt. Es ist daher zu befürchten, daß bei Verwendung der zu den Zählungen bisher benutzten Bogenlampe von 8 Amp. Stromstärke die Helligkeit der Teilchen dann so gering wird, daß sie sich nicht mehr alle genügend vom Hintergrunde des Dunkelfeldes abheben und übersehen werden. Es wurde deswegen der Einfluß verschieden starker Beleuchtung auf das Zählergebnis untersucht.

Einfluß der Beleuchtungsstärke auf das Ergebnis der Zählungen.

Wenn bei Zählungen mit der normalen 8 Amp.-Bogenlampe bei großer Blende tatsächlich kleinere Teilchen nicht mehr mitgezählt werden, so müßte man bei Steigerung der Beleuchtungsstärke mehr Teilchen sehen als bei normaler Beleuchtung. Wir haben zunächst Zählungen abwechselnd mit der 8 Amp.-Bogen-

Tabelle XI. Zählungen in Ölsäurenebeln bei verschiedener Beleuchtungsstärke.

Zählraumeinstellung					Teilchenzahl im mm³	Mittleres Teilchengewicht in 10^{-15} g	Abweichung vom Mittelwert in Proz. bei 8—45 Amp.
Ob	Ok	Netz (mm)	Spalt in μ	Blende			
10×	6×	0,5	30	4	8540	17,8	— + 5
10×	6×	0,5	30	4	2945	22,9	+ — 5
6×	10×	0,5	40	5	2770	22,5	+ — 3
6×	20×	0,5	25	4	2500	26,3	— + 7
6×	6×	0,5	60	5	1180	33,2	+ — 1
10×	10×	1	20	4	2620	26,0	+ — 3
10×	20×	2	12	5	2700	23,1	+ — 2
10×	10×	2	20	5	1010	36,2	± ± 0

lampe und einer solchen von 45 Amp. ausgeführt, deren Ergebnis in Tabelle XI wiedergegeben ist.

Ein Einfluß der Beleuchtungsstärke macht sich also auch bei starker Abblendung bei Teilchen bis herab zu einem mittleren Teilchengewicht von $18 \cdot 10^{-15}$ g auf das Zählergebnis noch nicht bemerkbar.

Wir setzten daher die Versuche mit wesentlich feinteiligerem Zinkchloridrauch fort. Das mittlere Teilchengewicht der Aerosole von Zinkchlorid lag, wie bereits erwähnt, je nach den Versuchsbedingungen zwischen 0,24 und $1{,}0 \cdot 10^{-15}$ g. Diese für Aerosole schon sehr kleinen Teilchen waren bereits so lichtschwach, daß bei Beleuchtung mit der 8 Amp.-Bogenlampe im Mikroskop die Teilchen und die Begrenzungslinien der Netzplatten nur bei offener Blende, allenfalls bei Blende 2 noch einigermaßen zu sehen waren. Wie Tabelle XII zeigt, stieg hier die gefundene Teilchenzahl mit wachsender Beleuchtungsintensität erheblich an.

Tabelle XII. Zählungen in Zinkchloridrauchen bei verschiedener Beleuchtungsstärke.

Zählraumeinstellung					Gefundene Teilchenzahl im mm³ bei Beleuchtungsstärke in Amp.				
Ob	Ok	Netz (mm)	Spalt in μ	Blende	8	17	26	36	45
Mittlere Teilchengewicht ca. $0{,}3 \cdot 10^{-15}$ g									
10×	10×	0,5	20	2	6320		7230		8670
10×	10×	0,5	20	1	4630		5300		6340
10×	6×	0,5	50	1	3830	3940	4780	5380	6180
10×	6×	0,5	50	1	2880		3460		4470
10×	6×	0,5	50	2	1080		1220		1750
Mittleres Teilchengewicht ca. $0{,}6 \cdot 10^{-15}$ g									
10×	10×	0,5	20	2	2440		2980		3190
10×	6×	0,5	50	2	2000		2130		2550

Die Zunahme der Teilchenzahl mit wachsender Beleuchtungsstärke läßt noch keine asymptotische Annäherung an einen Grenzwert erkennen. Hätten die Versuche bei noch höherer Intensität der Lichtquelle fortgesetzt werden können, so würden sicher auch noch mehr Teilchen gezählt worden sein. Die bei 45 Amp. gefundenen Teilchenzahlen sind also wahrscheinlich noch zu niedrig. Das mittlere Teilchengewicht konnte daher nicht sicher bestimmt werden[26]).

Hat man keine noch stärkere Lichtquelle, etwa eine Quecksilber-Höchstdrucklampe [Osram[27])], zur Verfügung, so muß die Helligkeit der Teilchen durch Teilchenvergrößerung gesteigert werden. Bei dem stark hygroskopischen Zinkchlorid genügt bereits die Auslegung der Zuleitung zur Zählkammer mit feuchtem Filtrierpapier, um genügend helle und ohne Mühe auszählbare Teilchen zu erhalten. Vergleichszählungen in trokkenen und feuchten Rauchen sind in der Tabelle XIII zusammengestellt. Es wurde bei diesen Versuchen darauf geachtet, daß die Länge der Zuleitung und damit das Alter des Aerosols bei den Zählungen in trockenem und feuchtem Zustande stets gleich blieb. Sonst könnten sich bei der hohen Teilchenzahl infolge verschiedener Alterungszeiten bereits Änderungen der Teilchenzahl ergeben, die keinen Vergleich mehr zulassen würden.

Die Versuche zeigen, daß die Zählungen im

Tabelle XIII.

Zählungen in trockenen und feuchten Zinkchloridrauchen bei verschiedener Beleuchtungsstärke.

Nr.	Zählraumeinstellung					Gefundene Teilchenzahl im mm³ bei Beleuchtungsstärke in Amp.			
						trocken		feucht	
	Ob	Ok	Netz (mm)	Spalt in μ	Blende	8	45	8	45
1	10×	10×	0,5	20	2	4040	7050	11500	13700
2	10×	6×	0,5	50	2	1090	1610	3420	3430
3	10×	10×	0,5	20	1			15150	16470
4	10×	10×	0,5	20	2			5180	5060
5	10×	10×	0,5	20	2			3190	3250
6	10×	6×	0,5	50	2			4230	4450

[26]) Die in Tabelle XII angegebenen Werte für das mittlere Teilchengewicht sind aus dem Vergleich mit Versuchen geschätzt, bei denen die Teilchenzählung, wie weiter unten beschrieben, im angefeuchteten Aerosol erfolgte.

[27]) K. Hoffmann, Kolloid-Z. **83**, 9 (1938).

trockenen Rauch auch bei 45 Amp. noch viel zu niedrig waren. Bei den Zählungen im feuchten Aerosol ist keine wesentliche Steigerung der gefundenen Teilchenzahl bei Verstärkung der Beleuchtung mehr festzustellen. Aus diesen Teilchenzahlen läßt sich also die mittlere Teilchengröße des trockenen Rauches berechnen. Eine Abhängigkeit der Abweichung der Zählungen im trockenen Aerosol von der mittleren Teilchengröße läßt die Übersicht in Tabelle XIV nicht erkennen. Daß eine solche nicht gefunden wurde, liegt an der Ungleichteiligkeit der Zinkchloridrauche. Teilchen von der Größe $0{,}24 \cdot 10^{-15}$ g sind auch in trockenem Zustande bei Beleuchtung mit der 8 Amp.-Bogenlampe sicher noch zu sehen. Die Grenze der Sichtbarkeit, die aus unseren Versuchen nicht bestimmt werden konnte, liegt bei diesen Beleuchtungsverhältnissen sicher unter einem Teilchengewicht von $0{,}1 \cdot 10^{-15}$ g, also unter einem Radius von $0{,}3 \cdot 10^{-5}$ cm. Der Grad der Anisodispersität wird aber wahrscheinlich von Versuch zu Versuch verschieden gewesen sein und steigt außerdem bei Aerosolen, die nach einem Kondensationsverfahren hergestellt worden sind, mit wachsender Teilchengröße, wie die Versuche von Winkel und Jander an Arsenikrauch gezeigt haben[28]). Die Zahl der kleinsten Teilchen, die unter der Sichtbarkeitsgrenze liegen, wird daher bei unseren Versuchen bei höherem mittlerem Teilchengewicht nicht entsprechend geringer gewesen sein, so daß wir keine Parallelität zwischen dem Anteil in trockenem Rauch gezählter Teilchen und der mittleren Teilchengröße fanden.

Tabelle XIV.

Nr.	mg $ZnCl_2$ im m^3	Mittl. Teilchenzahl im mm^3	Mittl. Teilchengewicht in 10^{-15} g	Abweichung von der mittl. Teilchenzahl in Proz. bei trocken 8	trocken 45	feucht 8 45Amp.
1	3,22	11600	0,26	—68	—44	— + 9
2	2,53	3425	0,74	—68	—53	— + 0
3	4,97	15810	0,31			— + 4
4	2,83	5180	0,55			+ — 1
5	2,47	3220	0,77			— + 1
6	3,85	4340	0,89			— + 3

Die zweckmäßige Einstellung des Zählraumes.

Um die in einem Aerosol vorhandene Teilchenzahl richtig zu bestimmen, sind nach den angeführten Versuchen bei der Einstellung des Zählraumes folgende Bedingungen einzuhalten.

1. Die wirkliche Größe des Zählraumes läßt sich nicht allein aus Netzkantenlänge und Höhe des Spaltbildes berechnen, sie muß ausgemessen werden.

2. Um nicht durch Streulicht sichtbar gemachte Teilchen mitzuzählen, ist die Höhe des Zählraumes so zu wählen, daß sie etwa gleich der gegebenen Schärfentiefe des Mikroskops ist.

3. Damit alle Teilchen im Zählraum scharf abgebildet werden, darf der Zählraum auch an den Seiten die berechnete Schärfentiefe nicht wesentlich überschreiten. Sie kann im allgemeinen, wie die weiter unten angeführten Versuche zeigen, bis zu je 50 Proz. in beiden Richtungen über sie hinausgehen. Das Beobachtungsobjektiv ist also entsprechend abzublenden.

4. Bei sehr feinteiligen, lichtschwachen Aerosolen führt mit Sicherheit nur die Vergrößerung der Teilchen, nicht aber die Verstärkung der Lichtquelle zur Sichtbarmachung aller Teilchen. Durch entsprechende Versuche ist also jeweils festzustellen, ob unter den angewandten Zählbedingungen wirklich alle Teilchen mitgezählt werden.

Unter diesen einschränkenden Bedingungen ist von den in den Tabellen IV und V angeführten möglichen Einstellungen des Zählraumes nur eine geringe Zahl wirklich brauchbar, die in Tabelle XV zusammengestellt ist.

Wie aus dieser Übersicht zu ersehen ist, lassen sich nach wie vor Zählräume zwischen 0,4 und $400 \cdot 10^{-4}$ mm^3 Größe einstellen. Hat man die Möglichkeit, Zählräume bestimmten Rauminhaltes mit Hilfe verschiedener Netzplatten zu erhalten, so wird man die Einstellung mit der kleineren Netzplatte vorziehen. Man kann dann bei geringerer Abblendung, also leichter zählen, während bei gleicher Blende die Wahrscheinlichkeit von Fehlern infolge besserer Anpassung des Zählraumes an die Zone scharfer mikroskopischer Abbildung geringer ist.

Die experimentelle Nachprüfung der Brauchbarkeit der hier als verwendbar angegebenen Zählraumeinstellungen geschah wieder in der Weise, daß Zählungen in einem Aerosol bei verschiedenen Einstellungen vorgenommen wurden. Diese Versuche sind in Tabelle XVI zusammengestellt.

Es ergibt sich tatsächlich weitgehende Übereinstimmung der Zählergebnisse, die nunmehr von der Einstellung des Zählraumes unabhängig sind. Die früher beobachteten systematischen Zählfehler treten nicht mehr auf. Trotzdem ist es noch immer möglich, wenn auch nicht wahrscheinlich, daß die Auszählung der Teilchen ganz allgemein mit einem, bei allen Zählraumeinstellungen

[28]) A. Winkel und G. Jander, Kolloid-Z. 65, 290 (1938).

Tabelle XV. Einstellung und Größe der zur Auszählung von Aerosolen verwendbaren Zählräume.

Objektiv	Okular	Spaltbreite in μ	Größe des Zählraumes · 10^4 in mm³ bei Blende 1	2	3	4	5
			Netzplatte 0,5 mm				
6×	6×	60	21,48	20,83	19,14	17,41	16,02
	10×	40	11,11	10,74	9,69	8,64	7,89
	20×	25			3,28	2,89	2,57
10×	6×	30	3,27	3,18	2,90	2,62	2,41
	10×	20		1,66	1,49	1,31	1,18
	20×	12			0,49	0,42	0,37
			Netzplatte 1 mm				
6×	6×	60			97,2	82,0	70,8
	10×	40				42,0	34,9
	20×	25				14,40	11,66
10×	6×	30			14,68	12,34	10,49
	10×	20				6,50	5,34
	20×	12				2,14	1,70
			Netzplatte 2 mm				
6×	6×	60				387,0	298,0
	10×	40					150,3
	20×	25					50,5
10×	6×	30				59,6	45,2
	10×	20					22,9
	20×	12					7,45

Tabelle XVI. Vergleichszählungen bei verschiedener Einstellung des Zählraumes.

Zählraumeinstellung Ob	Ok	Netz (mm)	Spalt in μ	Blende	Lichtstärke in Amp.	Mittlere Teilchengröße in 10^{-15} g	Mittlere Teilchenzahl im mm³	Abweichung v. Mittelwert in Proz.
				Zinkchloridrauch (feucht)				
10×	10× 6×	0,5	20 30	2	8/45	0,61	5140	± 2
10×	10× 6×	0,5	20 30	2	8/45	0,75	3280	− + 2
				Ölsäurenebel				
6× 10×	10× 20×	0,5 2	40 12	5	8/45	22,8	2740	± 3
10×	6× 10×	0,5 1	30 20	4	8/45	24,5	2770	± 3
6× 10×	20× 10×	0,5 1	25 20	4	8/45	25,5	2570	0
6× 10×	6× 10×	0,5 2	60 20	5	8/45	38,1	963	± 7
6× 10×	6×	0,5 1	60 30	3	8	36,0	716	± 6
6× 10×	6×	1 2	60 30	4	8/45	56,4	264	± 1
6× 10×	10× 6×	1 2	40 30	4	8/45	62,0	259	± 3

etwa gleichen Fehler behaftet ist. Die Zählungen wären dann zwar untereinander vergleichbar, ihr absoluter Wert aber noch immer falsch.

Zur Entkräftung dieses Einwandes mußten daher auf anderem Wege erhaltene Ergebnisse herangezogen werden. Es wurde die mittlere

Einzelteilchengröße eines Ölsäurenebels einerseits aus der Konzentration und der mit Hilfe des Spaltultramikroskops festgestellten Teilchenzahl, andererseits aus der Messung der Fallgeschwindigkeit bestimmt und die nach den beiden Methoden erhaltenen Werte miteinander verglichen.

Vergleich der Bestimmung der mittleren Teilchengröße eines Ölsäurenebels aus der Fallgeschwindigkeit mit der Bestimmung nach der Zählmethode.

Infolge der Ungleichteiligkeit der Aerosole ist zur Bestimmung der mittleren Teilchengröße aus der Fallgeschwindigkeit die gleichzeitige Messung derselben an einer möglichst großen Anzahl von Teilchen notwendig. Diese läßt sich am besten auf photographischem Wege erreichen[29]). Man photographiert im Ultramikroskop den Fallweg der Teilchen in einer bestimmten Zeit und wertet die so erhaltenen Aufnahmen, auf denen eine große Zahl von Teilchen nebeneinander abgebildet sein kann, bei unseren Aufnahmen bis zu 70, nach Beendigung des Versuches aus. Voraussetzung ist einmal, daß die Fallgeschwindigkeit groß ist gegenüber der Brown'schen Bewegung. Denn der von den Teilchen zurückgelegte Weg setzt sich aus Fallweg und Brown'scher Bewegung zusammen, Richtung und Größe der letzteren sind aber unbestimmt. Weiter müssen die Teilchen annähernd kugelförmige Gestalt haben und ihre Dichte bekannt sein, da sich sonst die Größe der Teilchen nicht aus der Fallgeschwindigkeit berechnen läßt.

Mit Hilfe eines Zerstäubers[30]) wurde in einem größeren Raum ein konzentrierter Ölsäurenebel hergestellt. Seine Konzentration betrug kurz nach der Darstellung etwa 3 g/m³ Ölsäure. Dieser Nebel war sehr heterodispers und enthielt viele kleine Teilchen, deren Fallgeschwindigkeit infolge der Brown'schen Bewegung nicht sicher zu bestimmen war. Nach mehrstündigem Altern waren diese kleinen Teilchen infolge Aggregation zu größeren Nebeltröpfchen fast vollständig verschwunden. Grobe Tröpfchen hatten genügend Zeit, um auszusedimentieren. Nach längerer Zeit war also ein Nebel vorhanden, der weitgehend unabhängig von der Teilchengrößenverteilung kurz nach der Darstellung weder sehr kleine noch sehr große Teilchen enthielt, also günstige Voraussetzungen für die Messung der Fallgeschwindigkeit bot.

[29]) A. Winkel und G. Jander, loc. cit. (Fußnote 7), 22.

[30]) Saugende Wirbelstromdüse Mod. 902/I, Schlick, Dresden.

Nach 6,5 Stunden wurde der Nebel noch einmal 5 Minuten mit einer Luftschraube gerührt und so gleichmäßig im Raum verteilt. Nunmehr wurden im Verlauf von eineinhalb Stunden abwechselnd Teilchenzählungen ausgeführt und die Fallgeschwindigkeit photographiert. Gleichzeitig wurden dem Nebel Proben zur Bestimmung der Ölsäurekonzentration entnommen.

Bestimmung der mittleren Teilchengröße nach der Zählmethode.

Die Zählungen wurden in der bereits früher beschriebenen Weise in einem Zählraum, der den oben aufgestellten Bedingungen entsprach, ausgeführt. In der Tabelle XVII ist das Ergebnis der Zählungen zusammengestellt.

Tabelle XVII.

Bestimmung der Teilchenzahl des Ölsäurenebels.

Größe des Zählraums $82{,}0 \cdot 10^{-4}$ mm³.
(Objektiv: 6×; Netzplatte: 1 mm; Okular: 6×; Blende: 4; Spaltbreite 60 μ; Beleuchtung: Bogenlampe 26 Amp.)

Zeit der Zählung in Min. nach der Darstellung	Zahl der Teilchen in 50 Zählgn	im Zählraum	im mm³
340	61	1,22	149
343	61	1,22	149
346	58	1,16	141
349	60	1,20	146
365	60	1,20	146
368	54	1,08	132
371	55	1,10	134
374	57	1,14	139
390	49	0,98	119
393	47	0,94	115
396	46	0,92	112
399	50	1,00	122
413	37	0,74	90
416	50	1,00	122

Die Konzentrationsbestimmung ergab von der 363. bis zur 375. Minute im Durchschnitt 80,8 mg/m³, von der 412. bis zur 422. Minute 61,6 mg/m³ Ölsäure.

Aus der graphischen Darstellung in Fig. 3 ergibt sich somit als Mittelwert zur 379. Minute nach der Darstellung des Nebels für:

Teilchenzahl . . . . . $0{,}127 \cdot 10^{12}$/m³,
Konzentration . . . . . $76{,}5 \cdot 10^{-3}$ g/m³ und
mittleres Teilchengewicht . $602 \cdot 10^{-15}$ g.

Bestimmung der mittleren Teilchengröße aus der Fallgeschwindigkeit.

Zur photographischen Aufnahme der Fallgeschwindigkeit wurde das Okular des Mikroskops gegen die ebenfalls mit einem Okular 6×

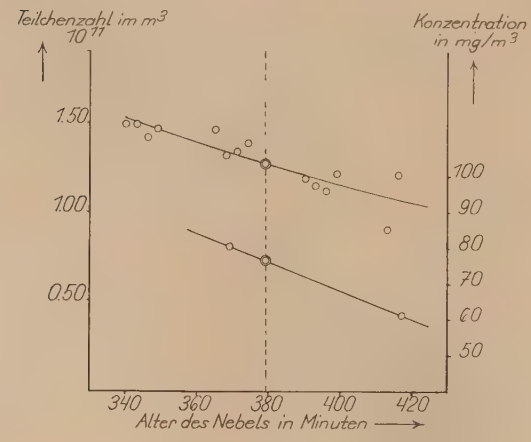


Fig. 3

ausgerüstete Kamera[31]) ausgewechselt, die Blende des Beleuchtungsobjektivs ganz geöffnet und der Strom der Bogenlampe auf 45 Amp. verstärkt. Nach Einsaugen einer neuen Nebelprobe in die Zählkammer wurden die Zuleitungen geschlossen, um Strömungen in der Kammer auszuschließen. Zu jeder Aufnahme wurde die Kammer neu gefüllt. Die Beleuchtung der Kammer wurde durch einen mit einem Synchronmotor verbundenen rotierenden Sektor nach je 0,6 sec Belichtung auf je 0,6 sec unterbrochen. Die Aufnahmezeit betrug bei den einzelnen Aufnahmen 4,8, 6 bzw. 7,2 sec. Während dieser Zeit wurden also die Teilchen in gleichmäßigen Abständen 4, 5 bzw. 6mal je 0,6 sec belichtet. Fig. 4 zeigt eine der so entstandenen Aufnahmen.

Fig. 4

Hinterließ ein Teilchen auf dem Film nur einen Strich, so konnte die Fallgeschwindigkeit nicht gemessen werden, da sich nicht feststellen läßt, ob das Teilchen genau 0,6 sec oder eine kürzere Zeit belichtet worden war. Erst Teilchen, die mindestens 1,2 sec im beleuchteten Raum verweilten, also wenigstens mit einem 0,6 sec Fallzeit entsprechenden Strich einer ebenso langen, derselben Fallzeit entsprechenden Leerstelle und dem Beginn des nächsten Striches abgebildet waren, konnten zur Messung der Fallgeschwindigkeit herangezogen werden. Mittels eines Okularmikrometers wurden die Fallwege dieser Teilchen ausgemessen und hieraus die Fallgeschwindigkeit berechnet. Aus dieser ergibt sich nach der Stokes-Cunningham'schen Beziehung[32]) zwischen Fallgeschwindigkeit v und Teilchenradius r letzterer zu

$$r = \sqrt{\frac{9}{2} \cdot \frac{v \cdot \eta}{g\,(d_1 - d_2)} + \frac{A^2 l^2}{4}} - \frac{A\,l}{4}.$$

Es wurden eingesetzt für:

d_1 = Dichte der Ölsäure 0,8998 g · cm^{-3},
d_2 = Dichte der Luft 0,0013 g · cm^{-3},
η = Zähigkeit der Luft $1{,}82 \cdot 10^{-4}$ g · cm^{-1} · sec^{-1},
g = Erdbeschleunigung 981 cm · sec^{-2},
A = Konstante 1,63,
l = mittlere freie Weglänge $1 \cdot 10^{-5}$ cm.

Das Gewicht der Teilchen ist dann

$$G = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot d_1.$$

Nach der Bestimmung aus Konzentration und Teilchenzahl ist das mittlere Teilchengewicht definiert als der Quotient aus Konzentration, also Summe der Gewichte aller Teilchen in einem bestimmten Volumen und Zahl der Teilchen im gleichen Volumen. Dieser Definition entsprechend mußte also für jedes Teilchen aus der gemessenen Fallgeschwindigkeit das Gewicht berechnet werden. Der Quotient aus der Summe dieser Gewichte und der Zahl der ausgemessenen Teilchen ergibt dann das mittlere Teilchengewicht.

Bei dieser Berechnung ist aber noch folgendes zu berücksichtigen. Nach dem oben Gesagten beträgt bei unserer Versuchsanordnung die Mindestzeit, die ein Teilchen während der Aufnahme innerhalb des beleuchteten Raumes sein muß, um zur Bestimmung der Fallgeschwindigkeit herangezogen werden zu können, 1,2 sec. Ist

[31]) Kafilmka (Leitz, Wetzlar) für Normalfilm, Aufnahmematerial Agfa-ISS-Film.

[32]) A. Winkel und G. Jander, loc. cit. (Fußnote 7), 20.

seine Fallgeschwindigkeit v cm/sec, so muß es sich bei Beginn der Aufnahme mindestens $1{,}2 \cdot v$ cm über dem unteren Rande des beleuchteten Raumes befinden. Teilchen, die sich zu diesem Zeitpunkte noch über dem beleuchteten Raum befinden, können während der Aufnahmezeit noch in diesen hineinfallen. Ihre Fallgeschwindigkeit kann noch gemessen werden, wenn sie sich bei einer Gesamtaufnahmezeit von t sec bei Beginn der Aufnahme nicht mehr als $(t—1{,}2) \cdot v$ cm oberhalb des Meßraums befinden. Ist die Höhe desselben a cm, so werden bei einer Aufnahme Teilchen in einem Raum von der Höhe $[a + (t—2{,}4) \cdot v]$ cm zur Ausmessung herangezogen. Die Höhe dieses Raumes ist also für Teilchen verschiedener Fallgeschwindigkeit und damit verschiedener Größe nicht die gleiche. Der Mittelwert des Teilchengewichtes bezieht sich aber auf die Teilchen in einem bestimmten, für alle Teilchen verschiedener Größe gleichen Raum. Es wurde daher der Berechnung des mittleren Teilchengewichtes der Raum mit der Höhe a cm zugrunde gelegt. Hatte also von den ausgemessenen Teilchen die Anzahl n die Fallgeschwindigkeit v und das Teilchengewicht G, so waren davon im Bezugsraum nur

$$\frac{a}{a + (t — 2{,}4) \cdot v} \cdot n \text{ Teilchen}$$

vorhanden. Die Summe ihrer Gewichte betrug demnach

$$\frac{G \cdot n \cdot a}{a + (t — 2{,}4) \cdot v}.$$

In dieser Weise wurde auf 30 während des Versuches gemachten Aufnahmen die Fallgeschwindigkeit von insgesamt 1412 Teilchen gemessen und das mittlere Teilchengewicht für die Summe der Teilchen von je 5 aufeinanderfolgenden Aufnahmen berechnet. In Tab. XVIII sind zusammengestellt die Gesamtzahl der Teilchen, die auf je 5 Aufnahmen ausgewertet wurde,

Tabelle XVIII. Bestimmung des mittleren Teilchengewichtes aus der Fallgeschwindigkeit.

Zeit in Min. nach der Darstellung	Teilchenzahl von je 50 Aufnahmen im Gesamtraum	Teilchenzahl von je 50 Aufnahmen im Bezugsraum	Gewichtssumme der Teilchen im Bezugsraum in 10^{-12} g	Mittl. Teilchengewicht in 10^{-15} g
358	258	223	193,2	866
362	220	200	123,2	616
379	247	221	170,2	770
383	255	235	153,4	652
388	210	189	135,5	716
403	222	200	145,7	730

die auf den Bezugsraum reduzierte Teilchenzahl, die Gewichtssumme der letzteren und das sich daraus für die einzelnen Aufnahmezeiten ergebende mittlere Teilchengewicht.

Aus den in der Tabelle XVIII angeführten Werten ergibt sich als Mittelwert zur 379. Minute nach der Darstellung ein mittleres Teilchengewicht von $725 \cdot 10^{-15}$ g, während nach der Zählmethode $602 \cdot 10^{-15}$ g gefunden wurde. Die Differenz der beiden Werte beträgt, auf ihren Mittelwert bezogen, 18,6 Proz. Wählt man als Maß für die Teilchengröße den mittleren Teilchenradius, wie dies meist geschieht, so erhält man aus obigen beiden Werten

$$r = 5{,}42 \text{ bzw. } 5{,}78 \cdot 10^{-5} \text{ cm}.$$

Die Differenz dieser beiden Werte beträgt 6,4 Proz., sie stimmen also gut überein. Der Versuch ist als ein Beweis dafür anzusehen, daß die Auszählung von Aerosolen im Spaltultramikroskop nunmehr zu absolut richtigen Resultaten führt.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß sich aus Messungen der Fallgeschwindigkeit bekanntlich ein viel genaueres Bild des Dispersitätsgrades eines kolloiden Systems gewinnen läßt, als es durch den Wert der mittleren Teilchengröße angegeben werden kann[33]). Die graphische Darstellung der Teilchengrößenverteilung in dem untersuchten Ölsäurenebel, wie sie sich aus der Messung der Fallgeschwindigkeiten ergibt, zeigt sowohl für den Radius wie auch für das Gewicht der Teilchen ein steiles Maximum. Der Nebel war also zur Zeit der Untersuchung verhältnismäßig isodispers, wenn man als heterodispers ein System bezeichnet, in dem mehrere, voneinander sehr verschiedene Teilchengrößen in vergleichbarer Häufigkeit vorhanden sind. Trotzdem ist der für den mittleren Teilchenradius gefundene Wert von $5{,}8 \cdot 10^{-5}$ cm erheblich größer als der am häufigsten vorkommende Teilchenradius, der sich aus Fig. 5 zu etwa $4{,}2 \cdot 10^{-5}$ cm ergibt.

Noch deutlicher wird der Unterschied, wenn sich als Maß für die Größe der Teilchen nur das mittlere Teilchengewicht angeben läßt. Dies ist der Fall bei aerokolloiden Systemen mit festen Teilchen, bei denen über Form und Dichte der Teilchen keine Angaben gemacht werden können. In Fig. 6 ist die Häufigkeit der Teilchen nach ihrem Gewicht graphisch dargestellt. Hiernach ist das häufigste Teilchengewicht etwa $200 \cdot 10^{-15}$ g, während als mittleres Teilchengewicht $725 \cdot 10^{-15}$ g, also mehr als das Dreifache gefunden wurde.

[33]) Vgl. auch F.-V. v. Hahn, Dispersoidanalyse (Dresden und Leipzig 1928), 10.

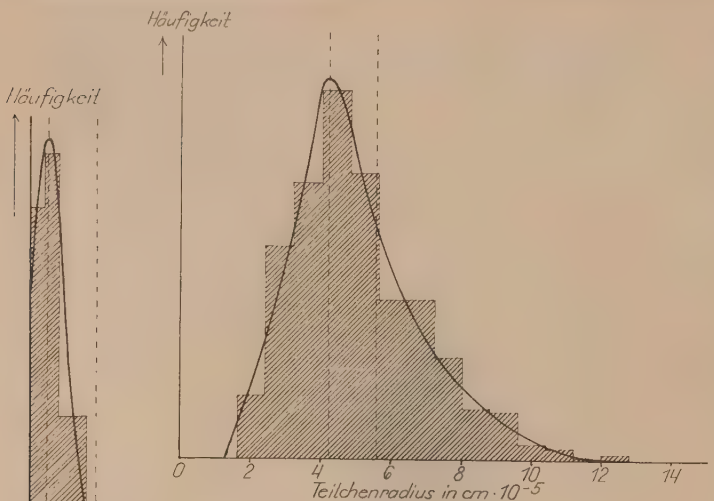


Fig. 5

Fig. 6

In Systemen größerer Heterodispersität würde der Unterschied noch größer werden. Der mittlere Teilchenradius bzw. das mittlere Teilchengewicht geben also ohne die Kenntnis der Teilchengrößenverteilung kein zutreffendes Bild vom wirklichen Dispersitätsgrad eines Aerosols. Da aber ihre Bestimmung sehr einfach und immer möglich ist, wird sie ein wertvoller, wenn auch in ihrer Bedeutung nicht zu überschätzender erster Anhaltspunkt bei der Untersuchung von Aerosolen bleiben.

Der Verlauf der Aggregation in Aerosolen.

Der Ausgangspunkt der vorstehenden Untersuchung waren die Differenzen, die sich bei dem Vergleich des nach verschiedenen Methoden verfolgten Aggregationsverlaufes in Aerosolen mit der v. Smoluchowski'schen Theorie ergaben. Diese konnte, wie eingangs dieser Arbeit erwähnt, zunächst nicht durch die mit dem Spaltultramikroskop ausgeführten Teilchenzählungen bestätigt werden. Durch die oben beschriebenen systematischen Untersuchungen sind nunmehr die Voraussetzungen für eine einwandfreie Teilchenzählung auch in Aerosolen mit dem Spaltultra- mikroskop gegeben.

Mit Hilfe dieser Methode soll daher noch einmal die Aggregation von Eisenoxydrauch, der durch Belichtung eines Gemisches von wenig Eisenpentakarbonyl mit viel Luft nach dem schon erwähnten Verfahren von G. Jander und A. Winkel[34]) dargestellt wurde, untersucht werden.

Cawood und Whytlaw-Gray[35]) haben den Aggregationsverlauf derartiger Eisenoxydaerosole ebenfalls eingehend untersucht, so daß auf diese Weise ein direkter Vergleich der von ihnen entwickelten Zählmethoden mit der Auszählung im Spaltultramikroskop angestellt werden kann. In einer Flasche von 22 Liter Inhalt wurden nach G. Jander und A. Winkel Eisenoxydrauche einer Konzentration von 18 mg Fe_2O_3/m^3 zu Beginn des Versuches dargestellt. Die Konzentration der von Cawood und Whytlaw-Gray untersuchten Eisenoxydrauche betrug 16 mg Fe_2O_3/m^3. Durch diese geringe Differenz in der Konzentration dürfte kein Unterschied der Aggregationsgeschwindigkeiten hervorgerufen werden.

Zur Zählung der Teilchen wurde die den Rauch enthaltende Flasche durch eine möglichst kurze Glasverbindung mit Hahn an die Zählkammer angeschlossen. Durch Füllen einer in die Flasche gebrachten Gummiblase mit Luft wurde der Druck innerhalb des Aerosols soweit erhöht, daß bei Öffnen des Hahnes ein gewisses Volumen desselben unter Druckausgleich die Zählkammer durchströmte. Die jeweilige Druckerhöhung wurde so bemessen, daß nach Schließen des Hahnes die auszuzählende Füllung der Kammer nicht schon durch vorhergehenden längeren Aufenthalt innerhalb der Zuleitung Teilchen etwa durch Hängenbleiben an den Wandungen verloren hatte. Infolge des geringen Aerosolgesamtvolumens von 22 Litern war es nicht wie bei den bisherigen Zählungen möglich, für jede Einzelzählung die Kammer neu zu füllen. Die Kammer-

[34]) G. Jander und A. Winkel, loc. cit.
[35]) Cawood und Whytlaw-Gray, loc. cit. 1059.

füllung wurde daher nach je 50, bei einigen Versuchen erst nach je 100 Einzelzählungen erneuert. Zufällige Abweichungen einzelner Aerosolproben von der normalen Teilchenverteilung müssen bei dieser Art der Auszählung naturgemäß stärker ins Gewicht fallen und das Zählergebnis ungünstig beeinflussen. Es wurden daher bei den folgenden Versuchen mindestens je 200 Einzelzählungen zur Mittelwertsbildung herangezogen.

Um eine Beeinflussung des Resultates durch subjektive Zählfehler zu vermeiden, wechselten wieder zwei Beobachter nach je 100 Einzelzählungen bei allen Versuchen ab. Die Gegenüberstellung der in bezug auf Alter des Aerosols und Zählraumeinstellung vergleichbaren Zählungen der beiden Beobachter aus 8 Parallelversuchen zeigte keine wesentlichen Unterschiede. Als mittlere Teilchenzahl im Zählraum aus je 6800 Zählungen ergab sich für den Beobachter Reinhardt der Wert 1,222, für den Verfasser 1,181. Die Differenz dieser beiden Werte beträgt, auf den Mittelwert bezogen, 3,41 Proz.

Um die Zuverlässigkeit der Zählungen der beiden Beobachter nachzuprüfen, wurde die Häufigkeit des Auftretens der Teilchenzahlen 0, 1, 2, 3 usw. im Zählraum verglichen mit der theoretischen Verteilung der Teilchenzahlen nach v. Smoluchowski[36]). Da nun die aus je 100 Einzelzählungen berechnete mittlere Teilchenzahl im Zählraum zwischen 0,4 und 3,4 je nach der Teilchenkonzentration des Aerosols und der Zählraumeinstellung schwankte, konnte der Berechnung der Teilchenzahlenverteilung nicht die oben angegebene, sich aus der Summe aller Zählungen ergebende mittlere Teilchenzahl zugrundegelegt werden. Die sich aus je 100 Einzelzählungen ergebenden mittleren Teilchenzahlen wurden daher zu Gruppen zusammengefaßt, die sich um den Wert 0,2 unterschieden. Für jede dieser Gruppen wurde die Wahrscheinlichkeit

$$W_n = e^{-m} \cdot \frac{m^n}{n!}$$

des Auftretens der Teilchenzahlen $n = 0, 1, 2, 3$ usw. bei der mittleren Teilchenzahl m berechnet. Die sich hieraus für W_n ergebenden Mittelwerte für die Gesamtzahl der Zählungen wurden mit der gefundenen Teilchenzahlenverteilung verglichen.

Wie die entsprechende Zusammenstellung in Tabelle XIX zeigt, besteht bei beiden Beobachtern die Neigung, zu wenig die Zahl Null und zu häufig die mittleren Zahlen 1 und 2 zu zählen. Bei den Zahlen größer als 3 ist die Summe der

[36]) Siehe Fußnote 16.

Tabelle XIX. Vergleich der nach v. Smoluchowski berechneten mit der gefundenen Teilchenzahlenverteilung für je 6800 Zählungen.

Teilchenzahl in einer Zählung	Auftreten der Teilchenzahlen 0 bis 8 gefunden Anzahl	gefunden in Proz.	berechnet in Proz.	Abweichg des gef. vom ber. Wert
	Zähler R:			
0	2258	33,20	33,84	— 0,64
1	2266	33,31	33,31	— 0,00
2	1319	19,39	19,19	+ 0,20
3	581	8,52	8,51	+ 0,01
4	256	3,76	3,31	+ 0,45
5	97	1,43	1,19	+ 0,24
6	18	0,26	0,41	— 0,15
7	3	0,04	0,14	— 0,10
8	2	0,03	0,04	— 0,01
	Zähler St:			
0	2259	33,20	34,09	— 0,89
1	2305	33,89	33,46	+ 0,42
2	1378	20,25	19,26	+ 0,99
3	583	8,54	8,53	+ 0,01
4	193	2,84	3,18	— 0,34
5	61	0,88	1,03	— 0,15
6	19	0,28	0,30	— 0,02
7	2	0,03	0,08	— 0,05
8	0	0,00	0,02	— 0,02

ausgewerteten Zählungen zu klein, um Rückschlüsse aus der Größe der Abweichungen zu ziehen. Offenbar besteht aber hier die Tendenz, bei hoher Teilchenzahl im Zählraum zu wenig Teilchen zu zählen. Die Abweichungen sind aber in allen Fällen so gering, daß man die Zählungen beider Beobachter als zuverlässig ansehen kann.

Dem Vergleich der Messungen mit der von v. Smoluchowski'schen Theorie wurde die von Whytlaw-Gray[37]) für den Aggregationsverlauf in Aerosolen unter vereinfachenden Annahmen[38]) aufgestellte Gleichung

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} = K \cdot t$$

zugrundegelegt. Nach dieser Beziehung ist die reziproke Teilchenzahl $\frac{1}{n}$ linear abhängig von dem Alter t des Aerosols. Ist die Teilchenzahl n_0 zu Beginn der Aggregation wie bei den untersuchten Eisenoxydaerosolen sehr groß, so ist die reziproke Teilchenzahl der Alterungszeit des Aerosols direkt proportional, der Proportionalitätsfaktor ist die Aggregationskonstante K.

Bei den in Tabelle XX zusammengestellten Versuchen, die alle in gleicher Weise durchgeführt

[37]) Siehe Whytlaw-Gray, loc. cit. (Fußnote 4), 57.

[38]) Vgl. auch D. Beischer und A. Winkel, Z. physik. Chem., Abt. A **176**, 1 (1936).

wurden, ist daher als Maß der Aggregation der reziproke Wert der Teilchenzahl pro cm³ angegeben.

Tabelle XX. Aggregationsverlauf in Eisenoxydrauchen. (Konzentration 18 mg Fe_2O_3/m^3.)

Alter des Aerosols in Min.	Reziproke Teilchenzahl/cm³ in $10^{-6} \cdot cm^{-3}$ bei Versuch			
	1	2	3	4
8	—	0,33	—	—
11	0,44	—	—	—
18	—	0,59	—	—
22	1,05	—	—	—
28	—	1,27	—	—
29	—	—	1,18	—
33	1,34	—	—	—
37		1,27	—	—
38	—	—	1,50	—
45	1,71	—	—	—
47	—	1,63	—	—
48	—	—	1,92	—
56	2,38	2,17	—	—
63	—	—	—	2,61
69	2,88	—	—	—
72	—	2,74	—	—
75		—	2,99	—
86	—	3,29	—	—
87	—	—	—	3,25
91	3,75	—	—	—
109	—	—	—	4,46
114	4,81	—	—	—
126	—	—	—	4,77
141	—	—	—	5,59
158		—	—	6,35

Die graphische Darstellung der Ergebnisse in Fig. 7 zeigt, daß die sich aus der v. Smoluchowski'schen Theorie ergebende lineare Abhängigkeit zwischen der reziproken Teilchenzahl und der Zeit auch durch die Auszählung der Teilchen mit dem Spaltultramikroskop bestätigt wird. Da aber die aus je 200—400 Einzelzählungen gewonnenen Meßpunkte noch eine, die genaue Auswertung einzelner Versuche behindernde Streuung zeigen, wurden zur Bestimmung der Aggregationskonstanten die sich für verschiedene Alterungszeiten ergebenden Mittelwerte aus 8 Parallelversuchen herangezogen. Aus Tabelle XXI und Fig. 8 geht eindeutig die Übereinstimmung der Messungen mit der v. Smoluchowski'schen Theorie hervor. Die Aggregationskonstante wurde aus der graphischen Darstellung zu

$$K = 0{,}400 \cdot 10^{-7}\ cm^{-3} \cdot min^{-1}$$

ermittelt, während Cawood und Whytlaw-Gray $0{,}399—0{,}408 \cdot 10^{-7}$, also praktisch den gleichen Wert fanden.

Diese Bestätigung der von Whytlaw-Gray nach anderen Zählmethoden erhaltenen Ergebnisse zeigt noch einmal, daß sich die bei der Auszählung von Aerosolen im Spaltultramikroskop aufgetretenen Fehler vermeiden lassen. Das

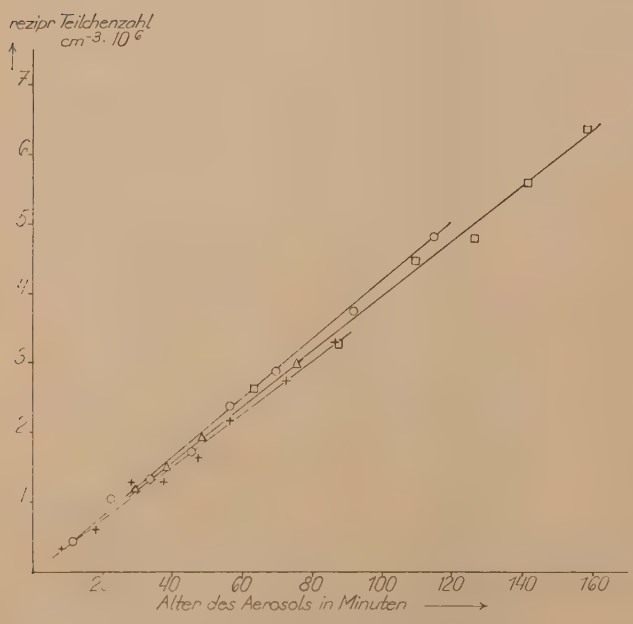


Fig. 7

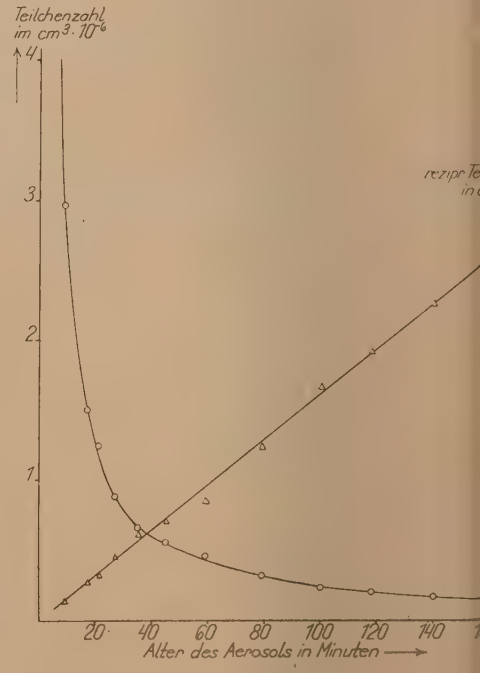


Fig. 8

Tabelle XXI. Aggregationsverlauf in Eisenoxydrauchen. (Mittelwerte aus 8 Parallelversuchen.)

Alter des Aerosols in Min.	Teilchenzahl im $cm^3 \cdot 10^{-6}$	Reziproke Teilchenzahl $cm^{-3} \cdot 10^6$	Aggregationskonstante $cm^{-3} \cdot min^{-1} \cdot 10^7$
9	2,970	0,337	0,374
17	1,511	0,662	0,389
21	1,259	0,794	0,378
27	0,891	1,122	0,416
35	0,662	1,510	0,431
45	0,572	1,748	0,389
59	0,476	2,101	0,356
79	0,324	3,086	0,391
100	0,240	4,166	0,417
118	0,209	4,784	0,405
140	0,177	5,649	0,403
160	0,158	6,328	0,395

Spaltultramikroskop ist also auch zur Untersuchung von Aerosolen durchaus geeignet, besonders, da seine Anwendbarkeit im Gegensatz zu anderen Methoden nicht auf die Untersuchung bestimmter aerokolloider Systeme beschränkt ist.

Zusammenfassung.

Der Vergleich der Untersuchung des Aggregationsverlaufes in Aerosolen nach verschiedenen Methoden ließ Zweifel an der Anwendbarkeit des Spaltultramikroskops zur Auszählung aerokolloider Systeme aufkommen. Die systematische Untersuchung der Auszählung von Aerosolen im Spaltultramikroskop zeigte, daß sich die bisher beobachteten Zählfehler zurückführen lassen auf die ungenaue Größenbestimmung des Zählraumes und auf die bei vielen Zählraumeinstellungen nicht vorhandene, erforderliche Deckung zwischen dem ausgeleuchteten Raum und der Zone scharfer mikroskopischer Abbildung.

Bei richtiger Größenbestimmung und zweckmäßiger Einstellung des Zählraumes treten keine systematischen Zählfehler mehr auf. Der Vergleich mit der aus Fallgeschwindigkeitsmessungen bestimmten mittleren Teilchengröße in einem Ölsäurenebel bewies, daß die Auszählung von Aerosolen im Spaltultramikroskop unter den angeführten Voraussetzungen zu absolut richtigen Ergebnissen führt.

Die Untersuchung der Aggregation von Eisenoxydrauch nach der Zählmethode führte im Gegensatz zu früheren Messungen zu denselben Ergebnissen, die von Whytlaw-Gray auf anderem Weg erhalten wurden. Der gefundene Aggregationsverlauf steht in guter Übereinstimmung mit der v. Smoluchowski'schen Koagulationstheorie.

Die Anwendbarkeit des Spaltultramikroskops zur Auszählung von Aerosolen dürfte somit einwandfrei sichergestellt sein.

Bei der Ausführung der zahlreichen Zählversuche, bei denen insgesamt über 300000 Einzelzählungen gemacht wurden, wurde ich in dankenswerter Weise von Herrn Reinhardt unterstützt. Dem Direktor des Chemischen Instituts der Universität Greifswald, Herrn Prof. Dr. G. Jander, bin ich für das der Durchführung dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse sowie für zahlreiche Ratschläge zu besonderem Dank verpflichtet.

Aus dem Chemischen Laboratorium der Hindu-Universität, Benares (Indien).

Die Änderung der Trübung während der Flockung von Mangandioxydsolen mit Quecksilbersulfatlösungen.

Von Ashatakala Purushotham.[1] (Eingegangen am 20. Dezember 1938)

Joshi und Mitarbeiter[2]) haben in einer Reihe von Arbeiten eine große Zahl von langsamen Koagulationen untersucht. Um das Fortschreiten der Koagulation verfolgen zu können, beobachteten sie die Änderung der Oberflächenspannung, der Viskosität, der Trübung, der Transparenz, (die unabhängig von der Trübung gemessen wurde) und des Brechungsindex. Die Ergebnisse zeigten im allgemeinen, daß die Viskosität während der Flockung nicht unbedingt zunehmen muß; sie konnten vielmehr in einer Reihe von Fällen langsamer Koagulation eine deutlich ausgeprägte Verringerung der Viskosität feststellen, und zwar bei Arsensulfid-, Eisenhydroxyd- und Antimonsulfidsolen[3, 4, 5]). Joshi konnte in Zusammenarbeit mit Kul-

[1]) Übersetzt von H. Kauffmann (Leipzig).

[2]) Joshi und Mitarbeiter, J. Ind. Chem. Soc. **8**, 11, 337 (1931); **9**, 157 (1932); **10**, 61 (1933); **13**, 439, 311, 755 (1936); **14**, 103 (1937); vgl. auch **15**.

[3]) Joshi und Visvanathan, ibid. **10**, 329 (1933).

[4]) Joshi und Nanjappa, ibid. **11**, 133 (1934).

[5]) Joshi und Menon, ibid. **10**, 599 (1933).

karni[6]) und P. V. Rao[7]) die in bezug auf die Viskosität gemachten Feststellungen auch auf die Änderung der Transparenz ausdehnen.

Die Beobachtungen von Joshi mit Kulkarni[8]), Ram Das[9]) und Solanki[10]) über das deutlich abweichende Verhalten von Quecksilberchlorid sowohl in kolloiden, wie auch in molekulardispersen Systemen legten es nahe, einmal Quecksilbersulfat als Koagulationsmittel zu untersuchen, wobei der Verlauf der Flockung an der Änderung der Trübung gemessen wurde. Über die vorläufigen Ergebnisse, die eine Verringerung der Trübung während der Koagulation der Mangandioxydsole zeigen, wurde bereits berichtet[11]). Im Hinblick auf die Bedeutung dieser Resultate auf unsere Anschauung von der Natur des Koagulationsvorganges wurden die folgenden Versuche zur genaueren Orientierung ausgeführt.

Experimentelles.

Nach der bereits früher veröffentlichten Methode von Joshi und Rao[12]) wurde Mangandioxydsol dargestellt und sein Gehalt an kolloid Gelöstem ermittelt. Als Koagulationsmittel gelangte Quecksilbersulfat Merck, garantiert extra rein, zur Verwendung. Das Salz wurde mehrfach mit zweimal destilliertem Wasser gewaschen und sorgfältig eine nahezu gesättigte Lösung davon als Ausgangslösung hergestellt. Das Flockungsgemisch bestand aus gleichen Volumina dieser Lösung (nach entsprechender Verdünnung) und Sol. Die Trübungsmessung wurde mit einem Duboscq-Kolorimeter vorgenommen, wie es schon in einer früheren Veröffentlichung von Joshi und Kulkarni[13]) beschrieben ist. Die Beobachtungen wurden abgebrochen, sobald das flockende System durch die Koagulation heterogen wurde, das heißt, im Koagulat örtlich deutlich verschiedene, diskrete Teilchen auftraten. Die Änderung der Trübung während dieser Flockungen ist in den beigegebenen Kurven graphisch dargestellt; die entsprechenden Einzelheiten der verschiedenen Versuche finden sich in der Tabelle I. Zu Vergleichszwecken wurde auch bei einigen Flockungen Natriumchlorid als Koagulationsmittel verwandt. Bei

Tabelle I.

Fig. Nr.	Kurve Nr.	Konzentration des Flockungsmittels in Millimol/Liter	Konzentration an MnO_2 in g/Lit.	Flokkungsdauer in Min.
1	1	0,187 Hg_2SO_4	1,95	115[1])
1	2	0,249 Hg_2SO_4	1,95	105[2])
2	3	0,476 Hg_2SO_4	1,95	155[3])
1	4	0,53 Hg_2SO_4	1,95	200[3])
1	5	0,56 Hg_2SO_4	1,95	75[3])
1	6	0,624 Hg_2SO_4	1,95	10[3])
1	7	0,624 Hg_2SO_4	1,95	10[3])
2	8	0,348 Hg_2SO_4	0,85	130[3])
2	9	0,36 Hg_2SO_4	0,85	70[3])
1	10	0,36 Hg_2SO_4	0,85	95[3])
3	11	0,37 Hg_2SO_4	0,85	155[3])
3	12	0,37 Hg_2SO_4	0,85	160[3])
3	13	0,3765 Hg_2SO_4	0,85	40[3])
2	14	0,3765 Hg_2SO_4	0,85	40[3])
2	15	0,3767 Hg_2SO_4	0,85	10[3])
2	16	0,3796 Hg_2SO_4	0,85	120[3])
2	17	0,3921 Hg_2SO_4	0,85	3[3])
3	18	0,168 Hg_2SO_4	0,254	80[4])
3	19	0,174 Hg_2SO_4	0,254	50[3])
3	20	0,1757 Hg_2SO_4	0,254	30[3])
3	21	0,1757 Hg_2SO_4	0,254	30[3])
3	22	0,1804 Hg_2SO_4	0,254	60[3])
3	23	0,1835 Hg_2SO_4	0,254	20[3])
3	24	0,1866 Hg_2SO_4	0,254	10[3])
2	25	0,1923 Hg_2SO_4	0,254	5[3])
1	26	15,3 NaCl	1,95	50[5])
1	27	20,4 NaCl	1,95	130[3])
1	28	22,9 NaCl	1,95	50[3])
1	29	30,7 NaCl	1,95	20[3])

[1]) Sehr träge, nicht koaguliert.
[2]) Nach einigen Stunden koaguliert.
[3]) Koaguliert.
[4]) Trübung sinkt unter den Ausgangswert.
[5]) Nicht koaguliert.

(Die Kurven Nr. 20, 21 und 23 beziehen sich auf Untersuchungen, welche mit einer schmalen, fast monochromatischen Bande nahe H_α als Lichtquelle ausgeführt wurden. Die anderen Angaben wurden mit einer Versuchsanordnung mit Glühfaden erhalten.)

drei Flockungen, die den Kurven 20, 21 und 23 entsprechen, wurde als Lichtquelle eine schmale, fast monochromatische Bande nahe H_α an Stelle des von einem Glühfaden ausgesandten Lichts benützt; geflockt wurde mit Quecksilbersulfat. Die Angaben über die Konzentration des Flokkungsmittels und des kolloiden Anteils beziehen sich auf das Flockungsgemisch.

Die Trübung ist ausgedrückt in cm, die die Differenz der Flüssigkeitssäulen angeben, welche gleicher Intensität entsprechen. Das Instrument erlaubt Ablesungen von 0,5 zu 0,5 mm. Trübungsänderungen, welche geringer waren als dem Vierfachen dieses Wertes entsprach, sind in den hier angeführten Daten nicht berücksichtigt. Bei den beigefügten Diagrammen sind verschie-

[6]) Joshi und Kulkarni, ibid. **13**, 441 (1936).
[7]) Joshi und P. V. J. Rao, ibid. **14**, 388 (1937).
[8]) Joshi und Kulkarni, loc. cit.
[9]) Joshi und Ram Das, ibid. **14**, 167 (1937).
[10]) Joshi und Solanki, ibid. **14**, 323 (1937).
[11]) Joshi und Purushotham, Curr. Sci. **4**, 870 (1936).
[12]) Joshi und Rao, J. Ind. Chem. Soc. **13**, 217 (1936).
[13]) Joshi und Kulkarni, loc. cit.

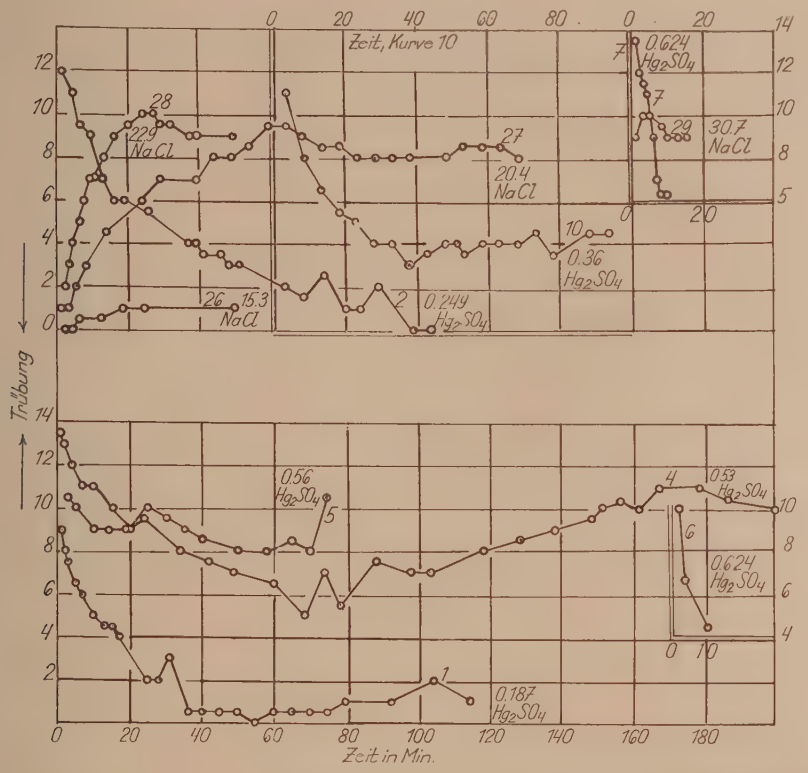


Fig. 1. Die Werte des Flockungsmittels sind in Millimol pro Liter Gemisch angegeben.

dene Kurven, die einer Gruppe von Ergebnissen zugehören, in der gleichen Figur angeführt. Dabei wurden verschiedene Ordinaten gewählt, um Raum zu sparen und um zu vermeiden, daß sich die Kurven teilweise überdecken.

Diskussion.

Aus den Ergebnissen, die die Änderung der Trübung in Mangandioxydsolen während der Flockung mit Quecksilbersulfat zeigen, geht hervor, daß die Trübung während des Koagulationsvorganges eine Verringerung erleidet. Das stimmt durchaus mit den Ergebnissen der früheren Arbeiten von Joshi und Purushotham[14]) und vor allem von Joshi und P. V. J. Rao[15]) aus diesem Laboratorium überein, die diese bei der Flockung von Mangandioxydsolen unter verschiedenen Bedingungen und auch für die Änderung der Viskosität erhielten[16]). Im einzelnen ist zu sehen, daß bei der Koagulation, die der Kurve 18 entspricht, die Trübung unter den Anfangswert gesunken ist. Die mit nahezu monochromatischem Licht erhaltenen Kurven 20, 21 und 23 zeigen eine anfängliche Abnahme der Trübung, die von einem Anstieg gefolgt ist[17]). Diese Verschiedenheit in der Änderung der Trübung je nach der Anwendung von monochromatischem oder von weißem Licht — während das flockende System wie auch die übrigen Bedingungen die gleichen waren — steht mit den früher erhaltenen Resultaten in guter Übereinstimmung[17]) und ist zum Teil der Änderung der optischen Absorption zuzuschreiben, die ein Kolloid während der Flockung zeigt. Die Trübungsänderungen in den Kurven 26 bis 29, welche verschiedenen Natriumchloridkonzentrationen entsprechen, lassen das normale Verhalten, also Zunahme während der Flockung erkennen. Daraus folgt, daß die hier berichteten Abweichungen ihre Ursache in der Natur des angewandten Flockungsmittels haben.

[14]) Joshi und Purushotham, loc. cit.
[15]) Joshi und P. V. J. Rao, loc. cit.
[16]) Siehe Fußnote 6.
[17]) Siehe Fußnote 11.

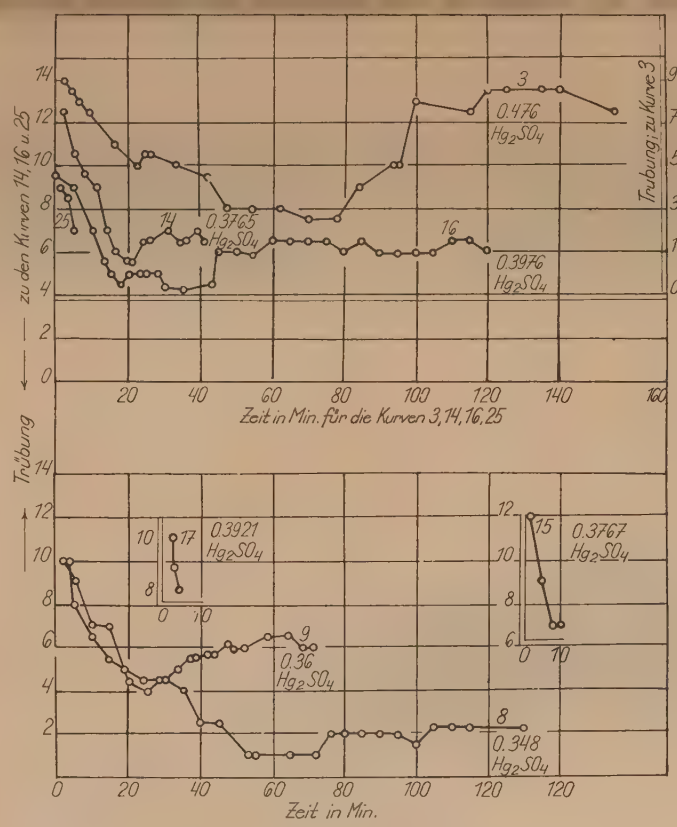


Fig. 2. Die Werte des Flockungsmittels sind in Millimol pro Liter Gemisch angegeben.

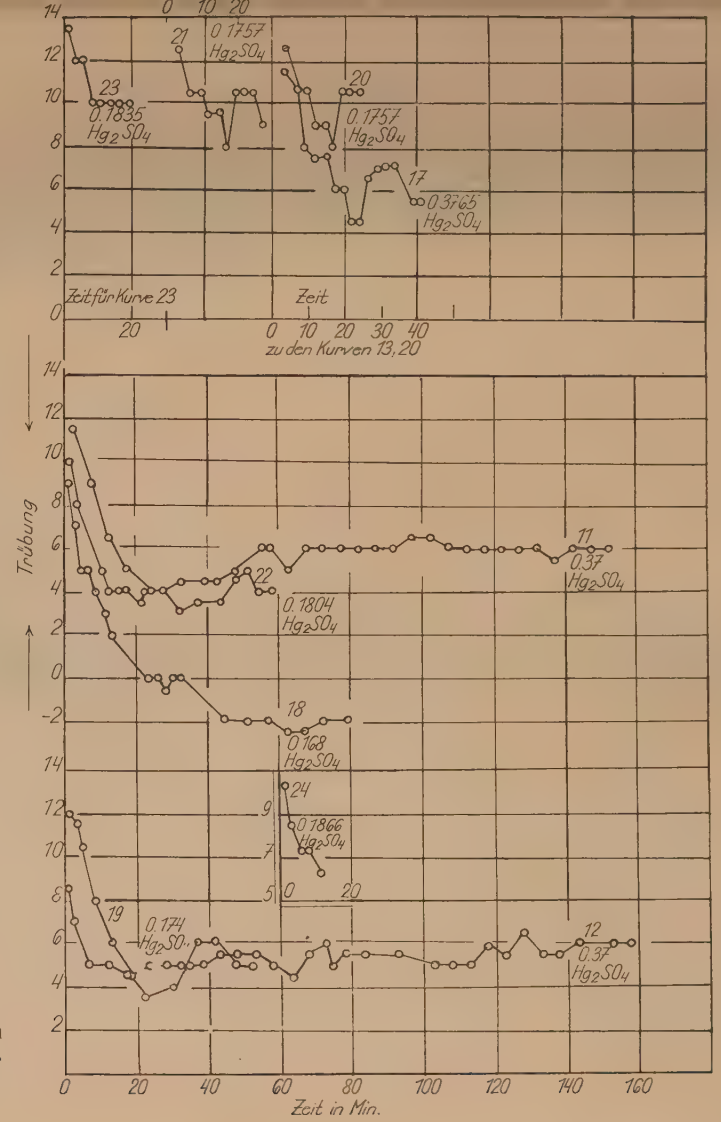


Fig. 3. Die Werte des Flockungsmittels sind in Millimol pro Liter Gemisch angegeben.

Es war bisher eine Art schweigender Übereinkunft unter den Kolloidchemikern, daß die Koagulation Zunahme der Trübung (und auch der Viskosität) zur Folge hat; die Beobachtung der Trübung als Maß für den Flockungsgrad hat auf dem Gebiet der Koagulationskinetik eine weite Verbreitung gehabt. Es ist deshalb interessant, daß man — im Gegensatz zu den oben erwähnten Annahmen — eine Abnahme dieser Größe feststellen kann. Vorläufig kann für diese Erscheinungen noch keine Erklärung gegeben werden; dazu fehlen Daten, die unter veränderten Bedingungen erhalten wurden, jedoch wird bereits daran gearbeitet. Auf einen Umstand sei schon jetzt hingewiesen: Die Adsorption des Quecksilbers an das Mangandioxydsol war sehr stark.

Eine andere bemerkenswerte Beobachtung sei noch erwähnt, das ist die deutlich diskontinuierliche Natur der Koagulation-Zeit-Kurven, unabhängig davon, ob Trübung und Koagulation in gleichem oder entgegengesetztem Sinne variieren. Das bestätigt den „Zonal-Effekt", der in diesem Zusammenhange zum ersten Male von Joshi und Mitarbeitern[18]) bei einer großen Zahl von Flockungsvorgängen beobachtet wurde, und zwar nicht nur im Hinblick auf Änderungen der Trübung, sondern auch des Brechungsindex und der Viskosität. Er wird von ihnen als ein Anzeichen einer wesentlichen Diskontinuität im Hinblick auf die Koagulationszeit und als typisch für den Flockungsvorgang im „langsamen" Gebiet angesehen.

[18]) Joshi und Mitarbeiter, J. Ind. Chem. Soc. **13**, 141, 309 (1936); **14**, 103 (1937); J. Bombay Univ. **4**, 140 (1935); Kolloid-Z. **75**, 145 (1936); Fettchem. Umschau **3**, 36 (1936); J. Ind. Chem. Soc. **10**, 699 (1933); **11**, 555, 573, 797 (1934); J. Chim. Phys. **32**, 455 (1935); Proc. Acad. Sci., U. P. **5**, 41 (1935); "Opacity" **13**, 311 (1936).

Zusammenfassung.

Es wird über Versuchsergebnisse berichtet, die bei der Koagulation von Mangandioxydsolen mit Quecksilbersulfatlösungen verschiedener Konzentration erhalten wurden. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen Joshi's und seiner Mitarbeiter ließ sich feststellen, daß die Änderung der Trübung während der Koagulation „zonal", d. h.: diskontinuierlich über die Koagulationsdauer war. Dieser Effekt wird um so deutlicher, je langsamer die Flockung ist. Im Gegensatz zu den üblichen Erfahrungen nahm die Trübung während der Flockung mit Quecksilbersulfatlösungen ab.

* * *

Zum Schluß möchte ich Herrn Professor Dr. S. S. Joshi für die Anregungen zu dieser Arbeit und für ständige Unterstützung und Hilfe während der ganzen Dauer dieser Untersuchung danken.

Aus dem Propädeutisch-chemischen Institut der Universität zu Helsinki.

Über die Anwendung der Antimonelektrode zu p_H-Messungen bei der Konservierung des Grünfutters.

Von Yrjö Kauko und Yrjö Välkkilä. (Eingegangen am 22. Dezember 1938)

Die Verfasser haben in einer früheren Arbeit[1]) darauf aufmerksam gemacht, daß bei der Säurekonservierung des Grünfutters der p_H-Wert im Anfange unter 3 und zum Schluß über 4 sein kann. In der Patentliteratur wird aber u. a. angedeutet, daß der p_H-Wert unter diesen Umständen zwischen 3—4 bleiben soll, welche Angabe mit unseren Versuchsergebnissen nicht recht übereinstimmen kann. Diese Unstimmigkeit hätte vielleicht dadurch entstehen können, daß unsere Versuche nur einige Stunden oder höchstens einige Tage dauerten, wogegen in der Praxis die Grünfutterkonservierung einige Monate in Anspruch nimmt. Es kommt noch außerdem hinzu, daß unsere Versuche in der freien Luft ausgeführt wurden, wobei durch Oxydation eine chemische Veränderung des Grünfutters möglich war. Aus diesen Gründen haben wir die Konservierungsversuche unter ähnlichen Bedingungen, wie sie im allgemeinen in der Praxis vorkommen, nochmals ausgeführt.

Es wurden diesmal Spinat und Klee mit und ohne Säurezusätze in ein Gefäß nach der Fig. 1 eingeschlossen. Nachdem das Gefäß mit Pflanzenbrei gefüllt war, wurde die Öffnung bei A zugeschmolzen. An B wurde ein Hg-Manometer direkt durch Ansetzen gefügt, und bei C wurde das enge Rohr mit Gummikork gut verschlossen. Zwischen

[1]) Yrjö Kauko und Yrjö Välkkilä, Kolloid-Z. **82**, 207 (1938).

Tabelle I. Spinat und Klee mit und ohne Zusatz von Säuren (Chlorwasserstoffsäure und Sb/Pflanze/0,01 n HCl ebensowie der in dem Raum entstandene Druck

Zeit	1		2		3		4	
	Spinat							
	ohne Säurezusatz		ohne Säurezusatz		0,1 m HCl/ 1 kg Pflanzenbrei		0,1 m HCl/ 1 kg Pflanzenbrei	
Tage	mV	Druck mm	mV	Druck mm	mV	Druck mm	mV	Druck mm
0	710	765	706	692	568	789	596	729
1	—	—	685	717	581	776	602	730
5	637	1056	669	1032	607	769	603	808
10	638	1105	683	1387	612	772	603	836
15	630	1130	686	1514	610	759	606	843
20	648	1114	689	1740	608	760	607	845
25	666	1122	719	2001	595	765	606	824
30	670	1198	731	2133	605	774	608	829
35	665	1235	732	2098	604	780	604	817
40	675	1276	733	2207	608	751	605	805
45	672	1299	731	2222			603	790
50	680	1352	732	2301			603	788
55	678	1397	732	2270			602	784
60	677	1451	732	2324			603	923
65	676	1489	730	2325				
70	676	—	730	2382				
75	—	—						
80	653	—						

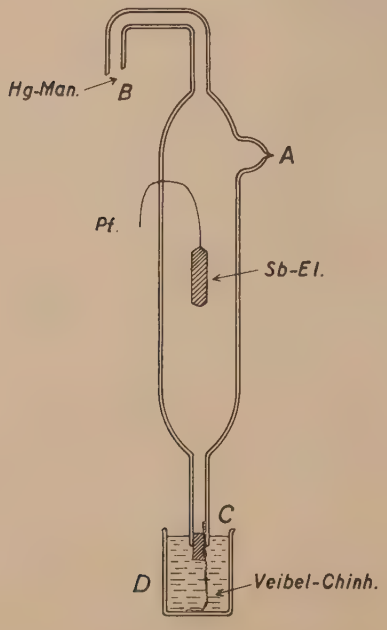


Fig. 1

dem Gummikork und dem Glas blieb ein Streifen des Gazestoffes, welcher eine stromleitende Verbindung zwischen der Pflanzenflüssigkeit und der sich in D befindenden Veibelschen Lösung (0,1 n HCl + 0,09 n KCl) herstellte.

In dem Pflanzenbrei befand sich eine Antimon-Elektrode, die an den Pt-Draht angebunden war. Der Pt-Draht war an das Glas angeschmolzen.

Die Veränderungen der Pflanzenflüssigkeit wurden nun derart verfolgt, daß die Zunahme der gasförmigen Zersetzungsprodukte an dem Manometer abgelesen wurde. Der Gasdruck konnte bis auf 2380 mm Hg steigen, und es ist öfters vorgekommen, daß die Apparatur wegen des hohen Druckes zerbrach. Da es in unserem Falle nicht wichtig war festzustellen, wie hoch der Druck steigen kann, haben wir an das Manometerrohr eine Erweiterung angebracht, so daß das sich entwickelnde Gas gesammelt werden konnte.

Die Veränderung der Säurestufe wurde mit Hilfe der Kette:

Sb/Pflanze/Veib.-Lös./Chinh.

verfolgt. Die elektromotorische Kraft (E) dieser Kette ist u. a. von der Säurestufe p_H des Pflanzenbreies abhängig. Da nun zum Schlusse eines jeden Versuches die Säurestufe des Pflanzenbreies p_H mit Hilfe der Glaselektrode bestimmt werden konnte, und da weiterhin die EMK. der obigen Kette angegeben ist, so kann die E—p_H-Gerade, deren Neigung (~60 mV per 1 p_H) bekannt ist, gezogen werden. Es sollten sich somit die p_H-Werte des Pflanzenbreies mit Hilfe der Potentialmessungen der oben beschriebenen Kette ermitteln lassen.

Milchsäure) in einem geschlossenen Raum. Es wird dabei das Potential der Kette: + 0,09 n KCl/Chinh.

bzw. die entwickelte Gasmenge täglich gemessen.

5		6		7		8		9	
Spinat				Klee					
0,1 m Milchsäure/ 1 kg Pflanzenbrei		0,05 m Milchsäure/ 1 kg Pflanzenbrei		ohne Säurezusatz		0,1 m HCl/ 1 kg Pflanzenbrei		0,1 m Milchsäure/ 1 kg Pflanzenbrei	
mV	Druck mm	mV	Druck mm	mV	Druck mm	mV	Druck mm	mV	Druck mm
584	734	588	732	649	776	552	730	—	757
584	733	597	730	677	1277	—	—	599	762
611	792	610	797	714	>2 at.	638	1010	591	757
617	807	611	869	707	—	644	1464	646	931
622	812	621	1000	703	—	643	2 at.	645	787
624	813	668	1196	709	—	641	—	599	775
627	810	700	1429	710	—	636	—	606	768
630	813	700	2 at.	712	—	639	—	674	863
630	815	698	—	716	—	642	—	720	792
631	807	698		716		640			
—	—	702		718		639		724	851
634	814	722							
		750		724					
		752							
		751							

Wir wollen aber sofort hervorheben, daß die elektromotorische Kraft dieser Kette nicht nur von der Säurestufe der Pflanzenflüssigkeit, sondern nach Kauko und Knappsberg[2]) auch von dem Redoxypotentiale derselben Flüssigkeit abhängig ist. Es ist deswegen zur Kontrolle notwendig, am Ende der Versuchsserie das Potential unter dem Einflusse des Luftsauerstoffes zu messen. Mit Hilfe dieser Messungen kann man dann den p_H-Wert des Pflanzenbreies wenigstens schätzungsweise im Anfange der Versuchsserie ermitteln.

Die Messungen sind einmal täglich ausgeführt worden. Wir geben Ergebnisse nach je 5 Tagen in der Tabelle I wieder. Ebenso zeigen die Fig. 2 und 3 graphisch die Veränderungen der elektromotorischen Kraft der Ketten ebensowie den Gang des Gasdruckes an.

Wir haben also bei jedem Versuche feststellen können, daß der Gasdruck in den Gefäßen zuerst abnimmt. Dies läßt sich daraus erklären, daß der Luftsauerstoff oxydierend wirkt. Das dabei entstandene Wasser kondensiert sich und das Kohlendioxyd löst sich in der Flüssigkeit auf. Der Gasdruck muß sinken und p_H der Flüssigkeit abnehmen. Das Potential der Kette nimmt zuerst tatsächlich ab. Bald setzt aber die Gärung ein, und es werden jetzt gasförmige Zersetzungsprodukte entwickelt. Der Druck kann bis auf 2380 mm steigen, oder es entwickeln sich Gase bis auf 150 ccm pro 100 g Grünfutter. Bei unserer Versuchsanordnung können die entwickelten Gase ohne jede Schwierigkeit aufgefangen und analysiert werden. Wir sind eben dabei, eine solche Versuchsserie in Angriff zu nehmen. Aber schon auf Grund der bisherigen Versuche kann festgestellt werden, daß beim Zusetzen von Säure doch eine gelinde Gärung stattfindet. Diese ist offensichtlich bei der Anwen-

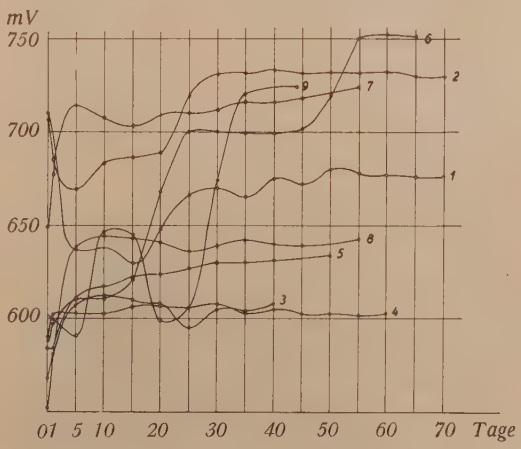


Fig. 2

[2]) Yrjö Kauko und Laina Knappsberg, Zur Kenntnis der Antimon-Elektrode (noch nicht erschienen).

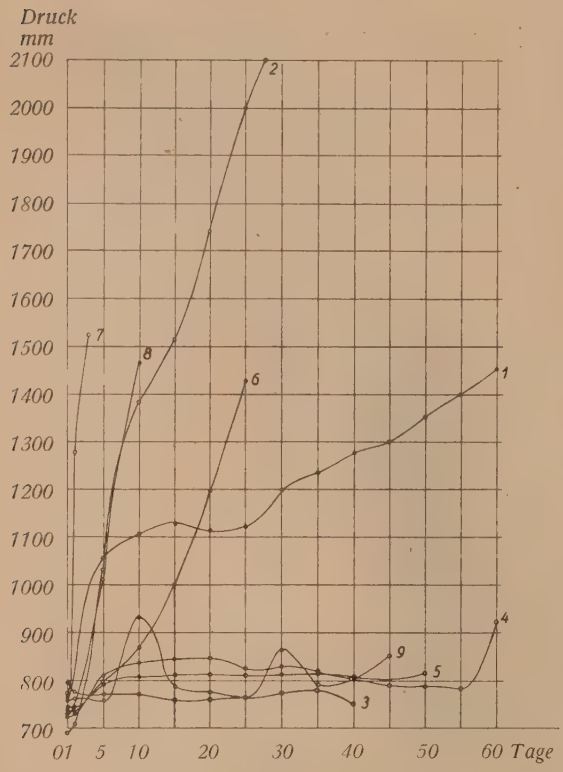


Fig. 3

dung von HCl größer als bei der Milchsäure, eine Beobachtung, die mit den Angaben von Kuchler[3]) übereinstimmt.

Es soll weiter betont werden, daß bereits in 5 Tagen bei den Versuchen mit Säurezusatz die elektromotorische Kraft der Kette stehen bleibt und die Gasentwickelung aufhört. Dagegen geht bei den Versuchen ohne oder mit zu wenig Säure die Gärung noch nach 60 Tagen vor sich, obgleich die elektromotorische Kraft der Kette schon nach 25 Tagen stehen bleibt. Einen ganz eigenartigen Verlauf nimmt die elektromotorische Kraft des Spinatbreies (6), die nur 0,05 m Milchsäure per 1 kg Pflanzensubstanz enthält.

Die Ermittelung des p_H aus dem Potential mit der Sb-Elektrode ist bekanntlich unsicher. Aus diesem Grunde haben wir am Ende jeder Versuchsserie den p_H-Wert mit der Glaselektrode bestimmt. Wir haben außerdem nach dem Einwirken der Luft auf die Sb-Elektrode nochmals das Potential gemessen. Zur Kontrolle ist noch etwas Säure zugesetzt und das p_H des Breies ebenso wie das Potential der Sb-Kette bestimmt worden. Die Resultate dieser Messungen sind in der Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II. Das Potential der Kette: Sb/Luft/Pflanze/Veib./Chinh.

Nr.	E_L der Kette am Schluß a. d. Luft	p_H des Pflanzenbreies am Schluß m. d. Glaselektrode	E_L'' der Kette am Schluß n. Säurezusatz	p_H des Breies nach Säurezusatz m. d. Glaselektrode
1	680	5,3	620	4,2
2	611	5,3	575	4,5
3	—	3,8	—	—
4	562	4,2	554	3,7
5	570	4,0	538	3,3
6	630	5,9	536	3,4
7	637	5,7	524	3,5
8	556	4,2	435	3,0
9	556	4,2	485	3,3

Die Messungen der Kette mit der Sb-Elektrode auch an der Luft sind folglich unsicher, weil ja der Sauerstoffgehalt der Antimonelektrode durch die Pflanzenflüssigkeit beeinflußt werden muß. Um dies zu prüfen, haben wir aus den Werten der Tabelle II die Veränderung des Potentiales mit p_H berechnet und die Werte der Tabelle III dabei gefunden.

Tabelle III.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\frac{\Delta E_L}{\Delta p_H}$	57	45	—	16	49	38	51	96	79

Da $\frac{\Delta E_L}{\Delta p_H} \sim 60$ sein sollte, so sind die Versuche recht unzuverlässig.

Dieses verschiedene Verhalten der Antimonelektroden könnte allerdings damit zusammenhängen, daß die Elektroden spezifisch verschieden sind. Wir haben deswegen die Elektroden 1, 2, 5, 7, 8, 9 in eine Pufferlösung von $p_H = 4{,}2$ eingetaucht, Luft durchgeleitet und das Potential einer jeden Elektrode gemessen. Die Werte schwankten um ± 5 mV um beide Seiten des Mittelwertes.

Die Antimonelektroden haben nun in der Luft bei verschiedenen p_H-Werten verschiedene Potentiale angenommen. Die Werte sind in der Fig. 4 (I—IX) wiedergegeben. Die Potentialmessungen sind folglich unter diesen Umständen unsicher, denn: die Pflanzenflüssigkeit kann den Sauerstoff der Elektrode reduzieren, so daß dann der O_2-Druck, verglichen mit dem des Luftsauerstoffes, verschiedene Werte annehmen wird.

[3]) L. F. Kuchler, Die zeitgemäße Grünfutterkonservierung (Freising-München 1936).

Unter der Voraussetzung, daß die Sb-Elektroden an und für sich unter gleichen Bedingungen Gleiches zeigen würden, haben wir auf Grund dieser Messungen eine Gerade (a) schätzungsweise gezogen, die die richtigen Potentiale unter Luftsauerstoff angeben würde. Die Gerade hat die Neigung: 60 mV per 1 p_H. Dieser Geraden entnehmen wir die korrigierten Potentiale der Antimon-Luft-Elektrode in der Pflanzenflüssigkeit am Ende der Versuchsserie. Diese Werte sind in der Tabelle IV unter E_L' angegeben.

Den Tabellen I und II entnahmen wir folgende Werte, die wir in der Tabelle IV zusammenstellten.

Tabelle IV.

Die Kette: Sb/Pflanze/Veib./Chinh.

E_0 im Anfange der Versuchsserie; E_s am Schlusse der Versuchsserie; E_L am Schlusse der Versuchsserie, unter dem Einflusse (10') der Luft; $E_L' - E_L$-Werte korrigiert; $\Delta E = E_s - E_L'$; p_H der Pflanzenflüssigkeit am Ende des Versuches, bestimmt mit der Glaselektrode.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
E_0	710	706	568	590	584	588	649	552	599
E_s	653	729	609	603	634	751	724	643	724
E_L	680	611	—	562	570	630	637	550	556
E_L'	615	615	533	556	544	647	637	556	556
ΔE	38	114	74	47	89	106	87	87	168
p_H	5,3	5,3	3,8	4,2	4,0	5,9	5,7	4,2	4,2

Auf Grund der Untersuchungen von Kauko und Knappsberg, loc. cit., verhält sich die Sb-Elektrode wie eine O_2-Elektrode: wenn der O_2-Druck von 1 at. auf denjenigen der atmosphärischen Luft sinkt, fällt das Potential um ~10 mV oder um $14{,}75 \frac{\text{mV}}{1 \text{ at. } O_2}$. Diese Autoren haben nun aus Antimon-Elektroden den Sauerstoff der Luft durch Durchleiten von Stickstoff oder Wasserstoff entfernt, wobei das positive Potential der Antimon-Elektrode nochmals um ~13 mV im Vergleiche zu demjenigen des Luftsauerstoffes sank. Nachdem die Antimon-Elektrode kathodisch polarisiert wurde, stellten sich nochmals um ~25 mV negativere Potentiale ein. In der Tabelle V sind diese Meßergebnisse gegen 1 at. H_2-Elektrode wiedergegeben.

Tabelle V. Sb, O_2/H_2.

Sb, 1 at. O_2	291 mV
Sb, Luft	281 „
Sb, nach dem Durchlaß von N_2 oder H_2	268 „
Sb, kathodisch polarisiert	241 „
Sb, pulverförmig, O_2-frei[4])	151 „

[4]) A. Holmquist, Undersökningar av antimons och vismuts elektromotoriska förhållanden i vattenlösningen (Lund 1936).

Kauko und Knappsberg, loc. cit., haben den O_2-Druck der Sb-Elektrode berechnet und stellten fest, daß die Elektroden auch nach dem Vertreiben des Sauerstoffes doch O_2 enthielten. Dies kommt daher, daß die letzten Spuren des adsorbierten Sauerstoffes sehr schwer zu entfernen sind und daß bei Antimon verschiedene Oxyde mit geringem, verschiedenem Sauerstoffdrucke entstehen, die sich nur schwer reduzieren lassen.

Alle hier von uns ausgeführten Messungen mit Sb-Elektrode sind der Einfachheit halber so angestellt worden, daß eine direkte Berührung zwischen Pflanze und Veib.-Lösung entstand, so daß an der Stelle Pflanze/Veib.-Lösung ein großes Diffusionspotential auftrat. Deswegen ist es schwer, das absolute Potential der Sb-Elektrode gegen H_2-Elektrode anzugeben; aber wenn wir annehmen, daß hier, wie in der Tabelle V, Sb. Luft/H_2 280 mV ist, so haben wir gegen H_2-Elektrode in dem geschlossenen Gefäße folgende Potentiale mit Hilfe des Unterschiedes $E_s - E_L'$ berechnet.

Tabelle VI.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Sb, Pflanzen/H_2 mV								
243	167	207	234	194	176	194	194	112

In den Versuchen 1 und 4 haben wir offensichtlich denselben O_2-Druck wie in der kathodisch polarisierten Sb-Elektrode; in 5, 7 und 8 einen untereinander gleichen, aber im Vergleiche zu den Versuchen 1 und 4 einen bedeutend geringeren O_2-Druck. Der Versuch 3 kommt dieser Gruppe sehr nahe. Die Versuche 2 und 9 deuten auf Potentiale hin, die demjenigen des Sb-Pulvers gleichkommen.

Es ist folglich einleuchtend, daß Antimon-Elektroden in reduzierenden Pflanzenflüssigkeiten verschiedenen Sauerstoffdruck annehmen. Dies gibt letzten Endes das Redoxypotential der Pflanzenflüssigkeit wieder. Es kann in verschiedenen Pflanzenflüssigkeiten verschiedene Werte haben, was im Potentiale der Pflanzenflüssigkeit zum Ausdruck kommt.

Diese Erscheinung tritt im Potentiale der Sb-Elektrode in der Pflanzenflüssigkeit wieder auf. Um dies zu veranschaulichen, stellen wir die Potentiale E_s graphisch dar, indem wir auf die eine Achse E_s, auf die andere p_H auftragen (Fig. 4).

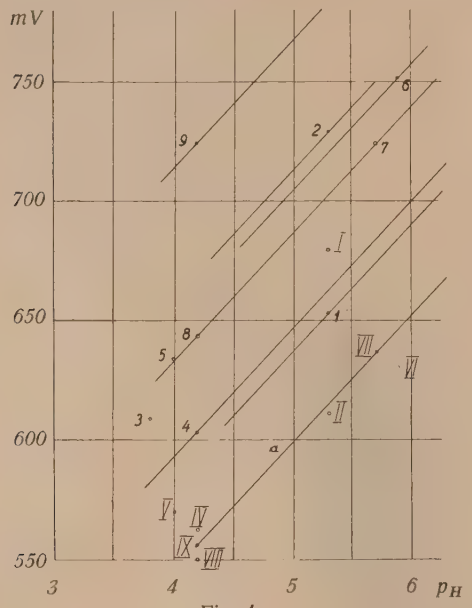


Fig. 4

Man sieht an Hand dieser Figur, daß die Angaben der Antimon-Elektroden in den Versuchen 5, 7 und 8 miteinander übereinstimmen. Es kann eine Gerade durch diese Punkte gezogen werden, die die Neigung $\sim 60 \frac{mV}{1\ p_H}$ hat. Die Versuche 1 und 4 gehören wieder beinahe zusammen. Die Punkte 2, 3 und 9 liegen einzeln da.

Die Antimon-Sauerstoffelektrode hat also verschiedenen O_2-Druck in den verschiedenen Versuchen. Aus der Fig. 4 ist außerdem ersichtlich, daß der O_2-Druck im Verlaufe eines Versuches sich verändert, d. h. kleiner wird. Da die Abnahme des O_2-Druckes denselben Einfluß auf das Potential der Sb-Elektrode hat wie die Abnahme der H-Ionenkonzentration, so ist es unmöglich, mit Hilfe der Antimon-Elektrode den p_H-Wert der Pflanzenflüssigkeit sicher zu ermitteln.

Im Anfang jeder Versuchsserie scheinen doch die Sb-Elektroden ziemlich gut miteinander übereinstimmende Werte zu geben. Da die Pflanzenflüssigkeit bekanntlich energisch Sauerstoff aufnimmt, so kann vielleicht angenommen werden, daß die Sb-Elektrode derjenigen gleichkommt, die kathodisch polarisiert ist, d. h. die, p_H-Werte können der Elektrode 4 (Fig. 4) entnommen werden. Die so erhaltenen p_H-Werte haben wir mit den am Ende jeder Versuchsserie mit Hilfe der Glaselektrode ermittelten p_H-Werte in der Tabelle VII zusammengestellt.

Tabelle VII.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
			p_H im Anfange					
6,20	6,20	3,6	4,0	3,9	4,0	5,1	3,2	4,2
			p_H am Schlusse					
5,3	5,3	3,8	4,2	4,0	4,0	5,7	4,2	4,2

Folglich ist die Ermittlung der p_H-Werte auch am Anfange der Versuchsserie unsicher. Dessenungeachtet ist es auffallend, daß in den Versuchen 1 und 2 mit dem Spinate gleiche p_H-Werte herauskommen, obgleich die Angaben der Sb-Elektroden zum Schlusse sehr verschieden sind. Wir haben früher verschiedene frische Spinatproben genommen und p_H der Pflanzen mit der Glaselektrode gemessen. Dabei haben wir folgende Werte gefunden:

p_H 6,25; 6,28; 6,18; 6,35; 6,32; 6,44; 6,99; 6,28; 6,41; oder im Mittel: $p_H = 6{,}4$.

Es ist klar, daß der Anfangswert von p_H in den Versuchen 1 und 2 dem richtigen Werte sehr nahe kommen muß. Und es ist weiter wahrscheinlich, daß die p_H-Werte auch in den anderen Versuchen richtig wiedergegeben worden sind. Die p_H-Werte mit dem Säurezusatz sind im Anfange allerdings im Vergleiche zu unseren früheren Messungen (loc. cit.) zu groß, aber anderseits bleibt der p_H-Wert ziemlich konstant, wie wir auch früher festgestellt haben. Abgesehen von den frischen Pflanzen ohne Säurezusatz, in denen die Flüssigkeit beim Stehen infolge der CO_2-Bildung säuerlich wird, wird die Flüssigkeit in den anderen Versuchen etwas mehr alkalisch. Abgesehen von dem Versuche 3, der wegen Undichtigkeit frühzeitig abgebrochen werden mußte, liegt der p_H-Wert bei 4 oder über demselben.

Wir betonen auch auf Grund dieser Versuche die Wirksamkeit der Milchsäure. Die Gasentwickelung, d. h. die Zersetzung ebensowie die Veränderung von p_H ist bei der Anwendung der Milchsäure auffallend gering. Der Versuch 6 zeigt außerdem, daß auch geringere Milchsäuremengen relativ wirksam sind. Wenn man außerdem berücksichtigt, daß die Milchsäure leicht aus Kohlehydraten entstehen kann, so dürfte hier der praktische Weg zur Grünfutterkonservierung vorliegen.

Es soll noch hervorgehoben werden, daß sich das Redoxypotential wie im Versuche 6 vom Anfange bis zum Ende um etwa 200 mV verändern kann und daß folglich die p_H-Messungen mit

Hilfe der Antimon-Chinhydron- usw. Elektroden aussichtslos sind. Dessenungeachtet ist der Verlauf des Potentiales im Falle 6 sehr interessant: die Reduktionsfähigkeit der Pflanzenflüssigkeit nimmt stufenweise zu oder scheint es so zu tun. Wenn dies allein mit der Veränderung der Reduktionsfähigkeit der Pflanze zusammenhängt, so ist es ein biochemisches Problem.

Es kann aber auch darauf beruhen, daß der Sauerstoffdruck der Sb-Oxyde für das Potential der Antimon-Elektrode maßgebend ist. So kann man den Verlauf des Sb-Elektrodenpotentiales so deuten, daß die Oxyde nacheinander durch die Pflanzenflüssigkeit reduziert werden und das Potential der Reihe nach von den verschiedenen Sb-Oxyden bestimmt wird. In diesem Falle haben wir es mit einem physikalisch-chemischen Problem zu tun.

Zusammenfassung.

1. In einem geschlossenen Raum findet zuerst bei der Anwesenheit der Luft eine Oxydation des Grünfutters statt.

2. Nach einiger Zeit setzt die Zersetzung durch Gärung ein, die Zersetzung ohne Säurezusatz ist stark, und mit 0,1 m Säurezusatz per 1 kg Pflanze gering. Die Milchsäure konserviert besser als Chlorwasserstoffsäure.

3. Die genaue Ermittelung der Säurestufe mit Hilfe der Antimon-Elektrode ist unmöglich, weil die Pflanzenflüssigkeit ein Redoxypotential aufweist, dem die Antimon-Elektrode entspricht.

4. Mit Hilfe der Glaselektrode und durch Abschätzen auf Grund der Potentialwerte der Antimon-Elektrode wurde p_H der Pflanze im Anfang und zum Schluß ermittelt. Die früheren Meßergebnisse wurden bestätigt.

Zur Thermolyse des Glutins.

Von W. Simon (Wolhusen, Schweiz).

(Eingegangen am 23. Dezember 1938)

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit befaßt sich H. Mosimann[1]) u. a. mit der Aufklärung der Frage, ob bei der Thermolyse von Gelatine nebenvalente Mizelldesaggregation oder hauptvalenter Peptidabbau auftritt. Zu diesem Zweck erhitzte er ein 2,5proz. Gelatinesol 75 Stunden lang auf 90—95° C und fällte dann aus dem allerdings nicht vollständig desaggregierten Sol bei Zimmertemperatur durch sukzessiven Zusatz von Alkohol verschieden stark abgebaute Fraktionen aus. Da die als Ausgangsprodukt benützte Gelatine selbst schon verhältnismäßig reich an Abbauprodukten war, wurde in ähnlicher Weise aus der in einer 4 m Harnstofflösung aufgelösten, nicht desaggregierten Gelatine auch eine möglichst von Abbauprodukten freie Fraktion hergestellt.

Von den einzelnen Fraktionen bestimmte der Genannte das Säurebindungsvermögen bei verschiedenen p_H-Werten, sowie das maximale Säurebindungsvermögen und zog aus der Zunahme des Säurebindungsvermögens mit zunehmendem Abbaugrad der Fraktionen den Schluß, daß die bei der Thermolyse der Gelatine auftretende Desaggregation auf Peptidabbau zurückzuführen ist.

Diese Schlußfolgerung setzt voraus, daß die basischen Gruppen in den einzelnen Fraktionen gleichmäßig zur Säurebindung herangezogen werden. Da aber bei der Einbringung eines basische Gruppen aufweisenden Kolloids vom Typus der Eiweißkörper in ein saures Milieu im allgemeinen nur die basischen Gruppen der Grenzflächen unter Bildung stark polarer Gruppen und elektrisch geladener Doppelschichten in Reaktion mit den Säure-Ionen treten, ist diese Voraussetzung nicht unbedingt erfüllt. Durch Nebenvalenzkräfte miteinander verknüpfte, der Grenzfläche nicht zugekehrte Aminogruppen können beispielsweise an der Säurebindung nicht beteiligt sein, solange sie nicht durch die Zerstörung der Partialvalenzen freigelegt und somit zu Bestandteilen der Oberfläche geworden sind. Die Zunahme des Säurebindungsvermögens mit fortschreitender Desaggregation muß daher nicht unbedingt die Folge eines Peptidabbaues sein, sondern kann auch auf die mit der Thermolyse verbundene Vergrößerung der Oberfläche und dabei auftretenden Vermehrung der Zahl der in der Grenzfläche gelegenen oder dieser zugekehrten basischen Gruppen zurückgeführt werden. Diese Auffassung steht im Einklang mit den von H. Mosimann angegebenen Versuchsergebnissen und vom Verfasser bereits früher entwickelten Ansichten über den Feinbau des Glutins[2]).

[1]) H. Mosimann, Kunstdünger u. Leim **1938**, 299 und 333.

[2]) W. Simon, Chemiker-Ztg **1937**, 877.

Auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen und Viskositätsmessungen sowie Untersuchungen über deren Zusammenhang mit dem Abbaugrad des Glutins ist nämlich die Vermutung ausgedrückt worden, daß Glutin, d. h. reine, nicht abgebaute Gelatine, beim isoelektrischen Punkt ($p_H = 4,7$) aus einem Molekülaggregat von zwanzig, in bestimmter Weise angeordneten und durch Nebenvalenzkräfte miteinander verknüpften Glutosemolekülen besteht. Aus dieser Vorstellung hat sich ergeben, daß die Oberfläche des hydratisierten Glutinmoleküls 12,1 mal so groß ist als die Oberfläche eines einzelnen, hydratisierten Glutosemoleküls. Bei der vollständigen Thermolyse des Glutins und der damit verbundenen Aufspaltung in 20 Glutosemoleküle, müßte somit eine Vergrößerung der Oberfläche im Verhältnis 20 : 12,1 = 1,65 : 1 auftreten. Entsprechend dieser Vergrößerung der Grenzfläche und Vermehrung reaktionsfähiger, säurebindender Gruppen wäre auch eine Zunahme des Säurebindungsvermögens gleicher Mengen von Glutose und Glutin im Verhältnis von 1,65 : 1 zu erwarten.

Nach H. Mosimann binden je 0,052 g der aus einer 4 m Harnstofflösung gewonnenen, nicht abgebauten Gelatinefraktion — offenbar Glutin —

bei $p_H = 4,5$, 0,18 ccm n/10 HCl und
bei $p_H = 5,0$, 0,09 ccm n/10 HCl,

während je 0,052 g der am stärksten abgebauten Fraktion IV — offenbar Glutose —

bei $p_H = 4,5$, 0,27 ccm n/10 HCl und
bei $p_H = 5,0$, 0,17 ccm n/10 HCl binden.

Daraus ergibt sich für den isoelektrischen Punkt ($p_H = 4,7$) das Säurebindungsvermögen pro 0,052 g Glutin zu 0,14 ccm n/10 HCl und pro 0,052 g Glutose zu 0,23 ccm n/10 HCl. Somit ist das Verhältnis der Zunahme des Säurebindungsvermögens bei der vollständigen Thermolyse des Glutins 0,23 : 0,14 = 1,64 : 1, was mit dem berechneten Verhältnis von 1,65 : 1 sehr gut übereinstimmt.

Zusammenfassung.

Die bei der Thermolyse von Gelatine auftretende Zunahme des Säurebindungsvermögens ist nicht unbedingt als die Folge eines Peptidabbaues anzusehen, sondern kann in Übereinstimmung mit früher entwickelten Anschauungen über den Feinbau des Glutins auch auf die mit der Desaggregation verbundene Vermehrung von oberflächlich gelegenen basischen Gruppen zurückgeführt werden.

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Aus dem University Chemical Laboratory Dept. of Chemistry, Physiology, Botany and Soil Science, Dacca, India.

Der Mechanismus photochemischer Reaktionen an einigen anorganischen Kolloiden. Der Einfluß des Lichtes in verschiedenen zirkularpolarisierten Zuständen.

Von J. C. Ghosh und T. Banerjee[1]).

(Eingegangen am 26. November 1938)

1. Einleitung: Die wichtigste photochemische Synthese in der Natur, die Assimilation von Kohlendioxyd, findet auf der Oberfläche der Chloroplasten statt. Die Studien über den Mechanismus photochemischer Reaktionen in anderen heterogenen Systemen als den zu obigem Prozeß gehörigen sind lückenhaft. Solche Untersuchungen haben aber u. a. insofern ein Interesse, als sie einen Einblick in den Vorgang der asymmetrischen Synthese gestatten. Die bekannten Versuche von Weigert und Zocher über die Anisotropie von dünnen Silberhalogenidschichten, die mit polarisiertem Licht bestrahlt wurden, versprechen in dieser Hinsicht interessante Entwicklungen[2]).

Weigert zeigte, daß eine dünne Photochloridschicht, nachdem sie linear polarisiertem Licht ausgesetzt war, nach dem Entwickeln eine geringere Absorption hat für Licht, das parallel zum erregenden Strahl schwingt, als für solches, das in einer dazu senkrechten Ebene schwingt[3]).

Analog zu diesen Erscheinungen fanden Zocher und Coper, daß bei Belichtung einer Silberchloridschicht mit zirkularpolarisiertem Licht eine Silberschicht entstand, die gleichzeitig zirkularen Dichroismus und zirkulare Doppelbrechung zeigte. Cotton zeigte schon 1893, daß bei echten Lösungen optisch aktiver Substanzen ein zirkularer Dichroismus auftritt in der Nachbarschaft einer Absorptionsbande, die von einem Elektronensystem herrührt, das zur optischen Drehung beiträgt (Cotton-Effekt). Auf diese Entdeckung folgten die wichtigen Arbeiten

[1]) Übersetzt von W. Mischke (Leipzig).

[2]) Zocher und Coper, Z. physik. Chem. **132**, 303, 313 (1928); Weigert, Naturwiss. **16**, 163 (1928); Z. physik. Chem., Abt. B. **3**, 377, 389; **4**, 83 (1929).

[3]) Weigert, Ann. Phys. **36**, 681 (1920).

von Kuhn und Mitarbeitern, die optisch aktive Substanzen durch photochemische Zersetzung der Lösungen von α-Brompropionsäureäthylester und α-azidpropionsaures Dimethylamin durch zirkularpolarisiertes Licht erhalten konnten[4]).

Es ist durchaus gerechtfertigt zu erwarten, daß photochemische Reaktionen, die auf der lichtempfindlichen Oberfläche von Mizellen, deren Moleküle in einer bestimmten Anordnung ausgerichtet sind, stattfinden, viele Besonderheiten zeigen werden, die bei homogenen photochemischen Reaktionen nicht beobachtet werden. Die Art dieser Anordnungen und damit die optischen und Oberflächeneigenschaften dieser Mizellen können Veränderungen erleiden, wenn sie während der Kondensation der konstituierenden Moleküle zu Mizellen verschiedenen Arten polarisierten Lichtes ausgesetzt werden, die sie absorbieren können. Aus diesem Grunde wurden bei unseren Untersuchungen die solbildenden Reagenzien in vielen Fällen verschiedenartiger Bestrahlung ausgesetzt, sofort nachdem sie zusammengegeben wurden. Abtrennung der Elektrolyte durch Dialyse und andere Prozesse wurden vermieden. Es sind viele Sole bekannt, deren Mizellen nadel- oder scheibchenförmig sind und mikrokristalline Struktur aufweisen. Es ist wahrscheinlich, daß diese Sole eher als solche, deren Partikel amorphe Struktur und Kugelgestalt haben, eine stabile charakteristische Orientierung der Moleküle während der Bildung des Mizells und optische Anisotropie zeigen. Unsere experimentellen Ergebnisse zeigen unmißverständlich, daß in vielen Fällen zirkularer Dichroismus ausgelöst werden kann, wenn das photoaktive Sol in zirkularpolarisiertem Licht gebildet wird; und in allen solchen Fällen kann ein unterschiedlicher Effekt beobachtet werden in bezug auf die Geschwindigkeit photochemischer Reaktionen, wenn sie entgegengesetzt zirkularpolarisiertem Licht derselben Intensität ausgesetzt werden.

2. Zirkularer Dichroismus in einigen Solen, hervorgerufen durch Belichtung mit zirkularpolarisiertem Licht: Es ist bekannt, daß viele Sole beim Altern beträchtliche Veränderungen in ihren Eigenschaften erleiden. Es wird oft eine Änderung in der Viskosität beobachtet. Beim Vanadinpentoxyd wurde im Falle eines alten Sols Strömungsdoppelbrechung beobachtet. Es wurde dementsprechend gefolgert, daß in manchen Solen zirkularer Dichroismus hervorgerufen werden kann, wenn sie sich bilden, während sie zirkularpolarisierten Schwingungen, die sie absorbieren können, ausgesetzt werden. Die allgemeine experimentelle Anordnung zur Hervorrufung des zirkularen Dichroismus und zum Studium der photochemischen Reaktionen im polarisierten Licht ist in Fig. 1 wiedergegeben.

Zur Beleuchtung diente eine aus einer 30-Volt-Batterie gespeiste Quarz-Quecksilber-Lampe, die eine punktförmige Lichtquelle lieferte. Ein Amperemeter und ein Regulierwiderstand wurden in den Stromkreis eingeschaltet, um die Stromstärke auf 2—2,6 Ampere zu halten.

Die folgenden Filter wurden zur Erzeugung monochromatischen Lichtes verwendet: Für

313 mμ, 334 mμ } Chance Bros. Ultraviolett-Filter (1 mm).
366 mμ Schott und Gen. Ultraviolett-Filter Nr. 312.
436 mμ, 579 mμ } Zeiss monochromatisches Filter.

Für rotes Licht wurde eine 1000kerzige Ediswan-Punktlicht-Lampe mit entsprechenden Filtern benutzt.

Das Licht der Lampe wurde durch eine Quarzlinse, die im Brennpunktsabstand von der Lampe angebracht war, parallel gerichtet und gelangte durch ein Fenster von geschmolzenem Quarz in das Reaktionsgefäß, das sich in einem doppelwandigen Behälter befand. Die Temperatur wurde durch Wasser aus einem Thermostaten, das durch den Mantel des Behälters zirkulierte, auf 0,1° konstant gehalten. Das Reaktionsgefäß war ein rechteckiges verschlossenes Gefäß aus planparallelen, durchsichtigen Platten von geschmolzenem Quarz. Es wurde kein Kitt verwendet; die rechtwinkligen Verbindungen wurden aneinander geschmolzen. Der geschlossene Glasstopfen, der sehr gut in die kreisrunde Öffnung in der dicken Deckplatte des Reaktionsgefäßes eingeschliffen war, wurde in gewissen Fällen durch einen Hohlstopfen mit Zu- und Abfluß für durchperlenden reinen Stickstoff ersetzt. Die Intensität der einfallenden Strahlung wurde durch Verwendung von Quarz-Linsen verschieden großer Brennweite variiert. Um die jeweils von der Reaktionsmischung absorbierten Strahlungsintensitäten zu messen, wurde zunächst der Ausschlag an einem Moll-Galvanometer mit einer Moll-Oberflächen-Thermosäule, die mit einem Quarzfenster bedeckt war und unmittelbar hinter das nur mit Wasser gefüllte Reaktionsgefäß kam, abgelesen. Dann wurde der Ausschlag wieder gemessen, nachdem das Gefäß mit der Reaktionsmischung gefüllt war. Die Differenz ergab ein Maß für die Strahlungsenergie, die durch das reagierende System absorbiert wurde. Das Meßsystem der Thermosäule wurde des öfteren durch eine Standard-Glühlichtlampe, die durch das „National Bureau of Standards, Washington" geprüft wurde, geeicht. Bei den Solen, die wir untersuchten, wurde die lichtzerstreuende Wirkung als sehr klein gefunden.

Linear polarisiertes Licht wurde dadurch erhalten, daß ein Glan-Prisma (N), geliefert von Bernard Halle, in den Weg des parallelen Strahles gebracht wurde. Dieses ist mit einem Teilkreis versehen und die Drehung des Prismas kann an einem Nonius (Z) abgelesen werden.

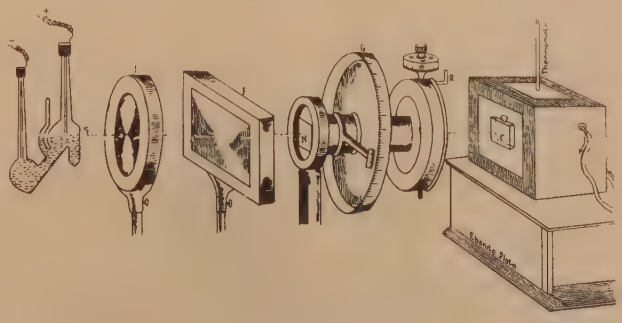


Fig. 1

[4]) Z. physik. Chem., Abt. B. **7**, 292 (1930); Naturwiss. **17**, 227 (1929); **18**, 183 (1930).

Zirkular polarisiertes Licht wurde mit Hilfe des polarisierenden Prismas und einer $\lambda/4$-Quarz-Platte (Q), die speziell für diesen Zweck von Carl Leiss hergestellt wurde, erhalten. Die letztere war derart, daß die Gangdifferenz zweier Hauptkomponenten für irgendeine gegebene Wellenlänge mit Hilfe einer geteilten Drehtrommel (D) (R ist der Zeiger, der die Ablesung der Wellenlängen auf der Trommel erlaubt), die die Einzelteile der Quarzkombination gegeneinander verschiebt, so eingestellt werden kann, daß sie genau $\lambda/4$ beträgt.

Methoden zur Messung des zirkularen Dichroismus im Ultraviolett: Eine Quarz-Quecksilber-Lampe (S), die aus einer 220 Volt-Batterie mit konstantem Strom gespeist wurde, wurde auf den Schlitz S_1 des Hilger-Großapertur-Monochromators D 41 mittels des Quarz-Kondensors (F 298) L (siehe Fig. 2) fokussiert. Die durch den Schlitz S_2 durchtretende monochromatische Strahlung wurde durch die Zylinderlinse L_2 aus geschmolzenem Quarz in einen annähernd parallelen Strahl umgewandelt und auf die Platte in der Kamera K fokussiert. Unmittelbar dahinter wurde das Wollaston-Prisma Q gebracht, das zwei Strahlen mit einem Abstand von 2,5 mm und senkrecht zueinander schwingenden Polarisationsebenen liefert. P ist die von Carl Leiss hergestellte $\lambda/4$-Platte. Die zwei entgegengesetzt zirkular polarisierten Strahlen passierten nun eine Absorptionszelle C aus geschmolzenem Quarz (1 cm/1 cm/2 mm). Zwischen die Linse L_1 und Schlitz S_1 wurde ein graduierter, rotierender Sektor auf die Achse eines Motors montiert.

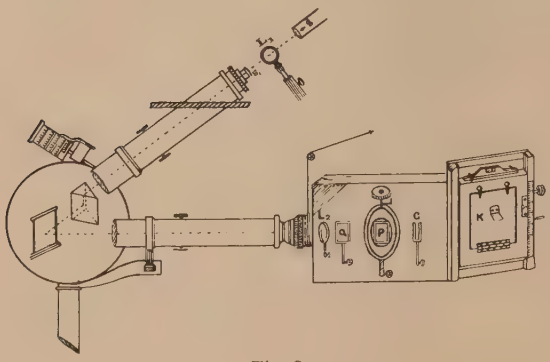


Fig. 2

In der Kamera wurden Ilford-Platten verwendet. Durch eine Zahnantriebsvorrichtung konnten 14 Aufnahmen nacheinander auf dieselbe photographische Platte gebracht werden. Jede Platte enthält neun Aufnahmen mit der wassergefüllten Zelle bei neun verschiedenen Ablesungen an dem rotierenden Sektor, wobei in allen Fällen die Zeiten dieselben waren. Die übrigen fünf Aufnahmen wurden gemacht, während die Zelle mit dem unter fünf verschiedenen Bedingungen hergestellten Sol gefüllt war. Die Belichtungszeit wurde durch ein genaues Metronom reguliert.

Der Logarithmus der Sektorablesung (der dem log I proportional ist, wenn I die Intensität des durchgelassenen Lichtes ist) wurde in Abhängigkeit von der Schwärzung[5]) der entsprechenden Aufnahme auf der Platte dargestellt. Fig. 3 gibt diese Kurve

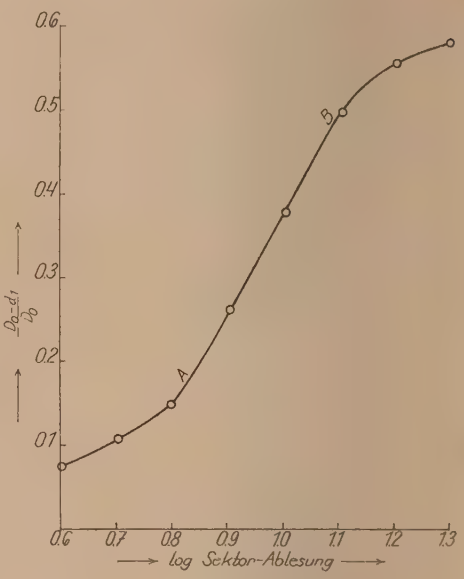


Fig. 3

wieder. Wenn das Sol sich in der Zelle befindet, wurde die Belichtungszeit so gewählt, daß bei voller Öffnung (180°) des rotierenden Sektors die Schwärzung der erhaltenen Aufnahme immer in dem gradlinigen Teil AB der Kurve blieb.

Die exponierten Platten wurden in voller Dunkelheit mit „Rodinal", mit destilliertem Wasser 20fach verdünnt, 5 Minuten bei 18° entwickelt. Zwecks gleichmäßiger Entwicklung wurde das Bad maschinell geschüttelt.

Die Platte wurde nach dem Fixieren 1 Stunde lang mit destilliertem Wasser von 18° gewaschen, wobei das Wasser des öfteren erneuert wurde. Die Platte wurde bei gewöhnlicher Temperatur in einem großen, staubfreien Glasraum getrocknet.

Die Schwärzung wurde mit dem Zeiss'schen photoelektrischen Mikrophotometer, das in einem staubfreien Raum von geringer relativer Feuchtigkeit und konstanter Temperatur stand, gemessen.

Die verwendeten Sole waren Wolframsäure-, Chromwolframat-, Vanadinsäure- Molybdänsäure-, Chromhydroxyd-, Uransäure- und Zerborat-Sole, deren Herstellungsweise in den folgenden Abschnitten beschrieben ist.

Nachdem die solbildenden Reagenzien vermischt waren oder auch nach der Dialyse wurde jedes Sol folgender reifenden Behandlung unterworfen:

1. Das Sol reifte eine bestimmte Zeit lang im Dunkeln.
2. Das Sol reifte eine bestimmte Zeit lang in unpolarisiertem Licht (366 mμ).
3. Das Sol reifte eine bestimmte Zeit lang in linear polarisiertem Licht (366 mμ).

[5]) Die Schwärzung ist definiert durch $D_0—d_1/D_0$, wenn D_0 den Ausschlag des Elektrometers vom Zeiss'schen Mikrophotometer, wenn der Strahl nur die reine Platte passiert, und d_1 den Ausschlag beim Passieren einer Spektrallinie bedeutet.

4. Das Sol reifte eine bestimmte Zeit lang in linkszirkular polarisiertem Licht (366 mμ).

5. Das Sol reifte eine bestimmte Zeit lang in rechtszirkular polarisiertem Licht (366 mμ).

Für ein und dasselbe Sol war die Reifungsdauer in allen Fällen dieselbe.

Für die neun Aufnahmen auf jeder Platte bei wassergefüllter Absorptionszelle wurde eine Kurve gezeichnet, wobei der Logarithmus der Sektorablesung (die der Intensität des durchgelassenen Lichtes proportional ist) in Abhängigkeit von der entsprechenden Schwärzung dargestellt wurde. Aus dieser Kurve konnte der Logarithmus der Intensitäten des durchgelassenen Lichtes, wenn die unter den fünf obigen Bedingungen gereiften Sole sich in der Absorptionszelle befanden, mit Hilfe der entsprechenden Schwärzungswerte der restlichen fünf Aufnahmen auf derselben Platte erhalten werden.

Aus den Werten für den Logarithmus der Sektorablesung kann offenbar der jeweilige Wert des Absorptionskoeffizienten eines Sols berechnet werden, wenn der zu jeder Sektorablesung gehörige Öffnungswinkel bekannt ist. 100 Teilstriche des Sektors entsprechen 180°.

Die Ergebnisse sind weiter unten zusammengestellt.

Der Absorptionskoeffizient für rechtszirkular polarisiertes Licht sei als A_d bezeichnet, der für linkszirkular polarisiertes Licht als A_l.

Bei einer zweiten experimentellen Anordnung zur Messung des zirkularen Dichroismus wurde die photographische Platte in der Kamera durch eine empfindliche Moll-Thermosäule ersetzt, die in Verbindung mit einem Moll-Thermorelais-Verstärker-System und einem Zernicke-Galvanometer konstante und selbst bei sehr schwachen monochromatischen Strahlungen große Ausschläge ergab. Hierbei konnte ein wassergekühltes metallisches Diaphragma zwischen dem Quarzkondensor und dem Schlitz des Spektrographen mittels einer Zugvorrichtung herauf und herab gezogen werden. Das Wollaston-Prisma Q wurde durch ein Glan-Prisma ersetzt, das beiderseits um einen Winkel von 45° gedreht werden konnte und zwei entgegengesetzt zirkular polarisierte Strahlungen ergab. Die Messungen wurden in einem dunklen Raum, dessen Temperatur konstant gehalten wurde, ausgeführt. Der Monochromator und die Hilfsvorrichtungen wurden in einem hölzernen Behälter untergebracht, der fest mit Filz abgedeckt war. Die nach dieser Methode erhaltenen Ergebnisse zeigen im allgemeinen Übereinstimmung mit den nach der vorigen Methode erhaltenen.

Tabelle I.

Verwendetes Sol	Art des Lichts, in dem das Sol sofort nach dem Zusammengeben der Reagenzien bzw. nach der Dialyse gereift wurde	Anisotropiefaktor für $\lambda = 366$ mμ $g = \frac{A_l - A_d}{1/2\,(A_l + A_d)}$
A. Vanadinsäuresol, 0,003 m in bezug auf V-Gehalt	$I_{(absorbiert)} = 180$ erg/cm² sec Belichtungsdauer 12 Stunden	
	rechtszirkularpolarisiertes Licht	— 0,00813
	linkszirkularpolarisiertes Licht.	+ 0,0118 [6])
B. Chromwolframatsol, 0,021 m in bezug auf Wolframgehalt	$I_{(absorbiert)} = 983$ erg/cm² sec Belichtungsdauer 12 Stunden	
	rechtszirkularpolarisiertes Licht	— 0,0296
	linkszirkularpolarisiertes Licht.	+ 0,0227
C. Cerboratsol, 0,0032 m in bezug auf Cergehalt	$I_{(absorbiert)} = 570$ erg/cm² sec Belichtungsdauer 12 Stunden	
	rechtszirkularpolarisiertes Licht	— 0,0401
	linkszirkularpolarisiertes Licht.	+ 0,0261
D. Wolframsäuresol, 0,0125 m in bezug auf Wolframgehalt	6 Std. einer Strahlung von 366 mμ ausges.	
	rechtszirkularpolarisiertes Licht	— 0,0221
	linkszirkularpolarisiertes Licht.	+ 0,0271

[6]) In einem Falle zeigte ein Vanadinsäuresol, das linkszirkular polarisiertem Licht ausgesetzt war, Dichroismus mit einem Anisotropiefaktor von + 0,0289.

Die Sole von Molybdänsäure, Uransäure und Chromhydroxyd zeigten keinerlei zirkularen Dichroismus, wenn sie in ähnlicher Weise bei zirkular polarisiertem Licht gereift wurden.

3. (A): Der Mechanismus der photochemischen Reduktion von Wolframsäuresol durch verschiedene Reduktionsmittel im unpolarisierten Licht: Das klare Sol wurde hergestellt, indem Natriumwolframat mit der erforderlichen Menge Chlorwasserstoffsäure versetzt wurde, um das p_H auf etwa 1,5 zu bringen. Die Menge der reduzierten Wolframsäure wurde photometrisch mittels eines König-Martens-Spektrophotometers bestimmt. Dabei wurde eine Eichkurve verwandt, die die Abhängigkeit des vollständig reduzierten Sols verschiedener Konzentrationen von den entsprechenden Spektrophotometer-Ablesungen für $\lambda = 525$ mμ enthält. Die Konzentrationen der vollständig reduzierten Sole wurden durch Titration mittels Jod bestimmt, wobei besonders darauf geachtet wurde, daß die Lösung während des Umfüllens in andere Gefäße bei der Titration nicht mit Sauerstoff in Berührung kam.

Es wurde bei den Messungen allgemein eine Induktionszeit beobachtet, die beträchtlich herabgesetzt werden kann, wenn man den gelösten Sauerstoff durch Durchleiten von Stickstoff austreibt. Anderseits hat sich gezeigt, daß frisch bereitetes Wolfram-

säuresol, das durch Durchleiten von Stickstoff vom gelösten Sauerstoff befreit worden war, nach einer Ultraviolettbestrahlung von 3 Stunden und mehr bei Zusatz der in gleicher Weise vom gelösten Sauerstoff befreiten Reduktionslösung ohne eine Induktionszeit reagierte. Solche Sole haben wir als „vorerregte" Sole bezeichnet.

Nach der Induktionszeit entsprechen die Reaktionsgeschwindigkeiten einer Reaktion nullter Ordnung; sie sind proportional der absorbierten Strahlungsintensität und unabhängig von der Konzentration des Sols. Wenn alle anderen experimentellen Bedingungen gleich gehalten wurden, wurde bei den „vorerregten" Solen dieselbe Quantenausbeute erhalten wie bei den entsprechenden Reaktionen, die durch eine Induktionszeit charakterisiert sind. Die Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Konzentration des Reduktionsmittels ist in Fig. 4 graphisch dargestellt. Die Abhängigkeit von 1/c gegen 1/Geschwindigkeit ist in Fig. 5 wiedergegeben. Der Temperaturkoeffizient dieser photochemischen Reduktion ist klein, was nach der Quantenausbeute, die von der Größenordnung 1 ist, auch zu erwarten ist.

Alle diese charakteristischen Erscheinungen können erklärt werden durch die Annahme, daß die durch die Wolframsäureteilchen absorbierte Strahlung auf der Oberfläche der Partikeln aktive Zentren bildet, die in der Lage sind, auf dieser Oberfläche zu oxydieren. Wenn innerhalb der Lebensdauer dieser

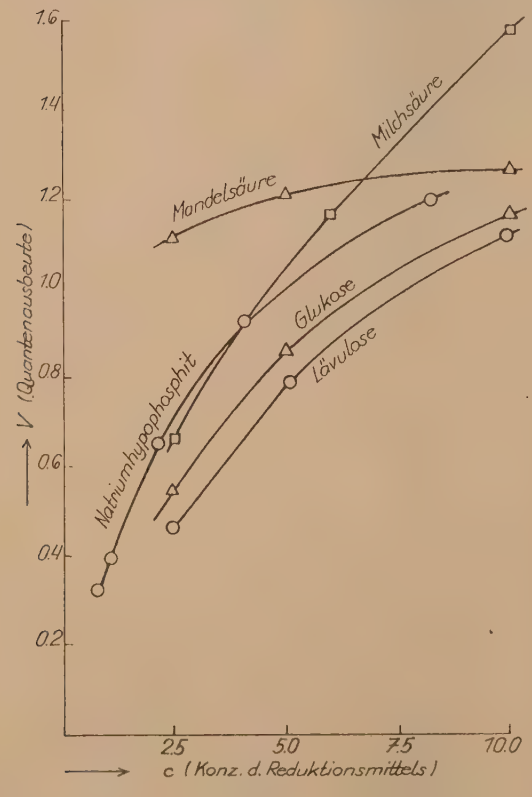


Fig. 4

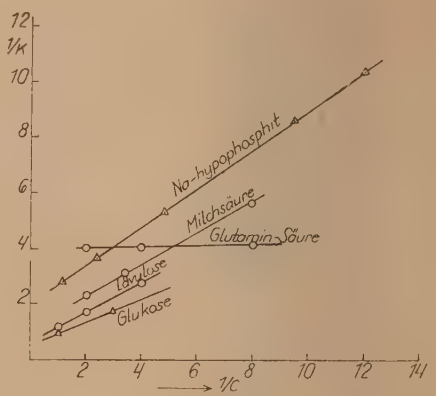


Fig. 5

aktivierten Zentren ein reduzierendes Molekül mit ihnen zusammenstößt, so wird es oxydiert.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist porportional der Anzahl solcher aktiver Zentren, die pro Sekunde gebildet werden, und der Oberflächenkonzentration des Reduktionsmittels, d. h.

$$dx/dt = (I/N \cdot h \cdot \nu)\, C_S^R ,$$

wenn C_S^R gleich der Oberflächenkonzentration des Reduktionsmittels ist.

Entsprechend der Langmuir'schen Hypothese ist aber die Oberflächenkonzentration des Reduktionsmittels

$$\frac{K_1 C_B^R}{K_2 C_B^R + 1},$$

wobei C_B^R die Konzentration des Reduktionsmittels in der Lösung bedeutet. Demnach:

$$dx/dt = \frac{I}{N h \nu} \cdot \frac{K_1 \cdot C_B^R}{1 + K_2 \cdot C_B^R},$$

oder

$$\frac{1}{dx/dt} = \frac{N h \nu}{I} \cdot \left(\frac{K_2}{K_1} + \frac{1}{K_1 \cdot C_B^R} \right)$$

$$= \frac{1}{K} + \frac{1}{K' \cdot C_B^R}$$

für einen konstanten Wert von

$$\frac{I}{N h \nu}.$$

Wir haben schon gesehen, daß die reziproke Geschwindigkeitskonstante, gegen die reziproke Konzentration des Reduktionsmittels aufgetragen, eine Gerade ergibt, was auch von der obigen Gleichung gefordert wird.

(B): Innere Lichtfilterwirkung: Man sollte erwarten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional ist der Lichtmenge, die von dem photoaktiven Sol in der höheren Oxydationsstufe absorbiert wird, während der Anteil der Strahlungsenergie, der von der reduzierten Form des Sols absorbiert wird, als Wärme verloren geht. Der Extinktionskoeffizient des

reduzierten Sols wurde viel höher gefunden als der des nichtreduzierten Sols. Mit fortschreitender Reaktion wird mehr und mehr der aktiven Strahlung von dem reduzierten Sol absorbiert werden. Eine Reaktionskonstante nullter Ordnung bis zu einer Reduktion von etwa 30 Proz. steht nun im Gegensatz zu den Erwartungen, und das Problem mußte daher gründlich untersucht werden. Die von Volmer[7]) entdeckte Erscheinung der zweidimensionalen Beweglichkeit bot eine Hilfe zum eigentlichen Verständnis dieses Problems. Die Mizelloberfläche von Wolframsäuresolen ist anfangs mit WO_3-Molekülen bedeckt. Wenn solche Moleküle Strahlung absorbieren, werden sie aktiviert. Die unaktivierten adsorbierten Moleküle sind größtenteils an die festliegenden Atome der darunterliegenden Substanz gebunden und können lediglich um ihre Gleichgewichtslage oszillieren. Wenn eines ein Lichtquant absorbiert, steigt seine Schwingungsamplitude; und wenn eine genügende Menge der absorbierten Strahlung in kinetische Energie umgewandelt worden ist, werden die Teilchen eine beträchtliche Oberflächenbeweglichkeit haben. Unter solchen Umständen spielt es keine Rolle, ob ein Lichtquant von einem Wolframsäuremolekül oder einem reduzierten Wolframsäuremolekül auf der Mizelloberfläche absorbiert wird. Denn das aktivierte reduzierte Molekül wird seine Aktivierungsenergie bei einem Zusammenstoß auf der Oberfläche an ein Wolframsäuremolekül abgeben, das seinerseits nun durch Reaktion mit dem Reduktionsmittel reduziert werden wird.

Die kritische Überprüfung einer solchen Hypothese ist möglich. Wenn es z. B. möglich ist, durch geeignete experimentelle Methoden jedes Wolframsäuremolekül in einem Mizell in eine niedrigere Oxydationsstufe überzuführen, so wird das von einem solchen vollständig reduzierten Mizell absorbierte Licht nicht zu einer photochemischen Reaktion fähig sein. Bei unseren photochemischen Untersuchungen wurden die Mizellen des aktiven Sols im Verlauf von 10 Stunden nicht weiter als 30 Proz. reduziert; aber die vollständige Reduktion eines Mizells von Wolframsäure oder Molybdänsäure kann leicht erreicht werden entweder durch Belichtung mit Sonnenlicht in Gegenwart eines Überschusses an Reduktionsmittel oder durch kathodische Entladung von Wasserstoffionen. Wenn ein solches vollständig reduziertes Sol nun vermischt wird mit einer Reaktionsmischung von Wolframsäure und Reduktionsmittel, wobei man sorgfältig darauf achtet, daß bei diesem Mischen die völlig reduzierten Mizellen nicht durch Sauerstoffgas teilweise oxydiert werden können, sollte man erwarten, daß der Anteil der Strahlung, der von den vollständig reduzierten Mizellen absorbiert wurde, für die Photoreduktion unwirksam ist. Es wurde gefunden, daß dies tatsächlich der Fall ist; und auf diese Weise wurde ein direkter Beweis für die zweidimensionale Beweglichkeit von Wolframsäuremolekülen auf der Mizelloberfläche erhalten.

In Fig. 6 ist die experimentelle Anordnung für die vollständige kathodische Reduktion eines Wolframsäuresols, für die Vermischung unter Luftabschluß mit dem ursprünglichen Sol und dem Reduktionsmittel und die Überführung der Mischung in das Quarzreaktionsgefäß L, das mit einem langen Hals mit Schliff K und einem Hahn I unterhalb dieses

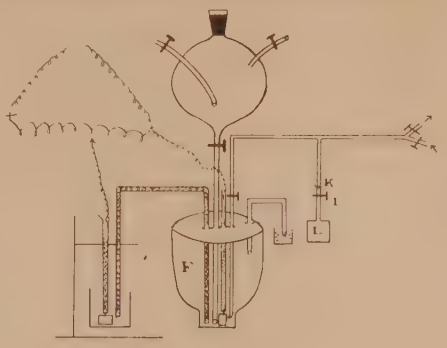


Fig. 6

Schliffes versehen ist, wiedergegeben. Der Kolben F enthält das Wolframsäuresol und enthält fünf Verbindungen mit Glasschliffen und Wasserdichtung:

1. Einen Dreiwegehahn zur Vakuumpumpe, zur Reaktionszelle und zum Wasserstofferzeuger.
2. Für das Wasserstoffgas-Ablaßrohr.
3. Für die Platinelektrode.
4. Für einen Scheidetrichter, der eine Mischung von Wolframsäuresol und Reduktionsmittel enthält, oben mit einem Gummistopfen verschlossen ist und zwei eingedichtete Glasröhren für den Ein- und Austritt des Wasserstoffs besitzt.
5. Für einen Agarheber, der die Verbindung zum Anodenraum herstellt.

Die elektrolytische Reduktion wurde an einer Platinelektrode ausgeführt. Gereinigter Wasserstoff aus einem Kipp'schen Apparat perlte während der Elektrolyse in einem kräftigen Strom durch die Lösung. Nachdem die Reduktion beendet und die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt war, wurde das Reaktionsgemisch aus dem Scheidetrichter durch Wasserstoffdruck herabgepreßt und in F mittels durchperlenden Wasserstoffs kräftig durchgerührt. Die Mischung wurde mit Hilfe einer Pumpe in das Reaktionsgefäß übergeführt, der Hahn I geschlossen und das Gefäß entfernt, indem der Schliff bei K gelöst wurde.

Eine ähnliche Anordnung wie oben wurde auch benutzt, wenn Sole im Sonnenlicht vollständig reduziert, dann mit einem bestimmten Volumen einer Mischung des ursprünglichen Sols und des Reduktionsmittels gemischt und alsdann in das Reaktionsgefäß übergeführt werden sollten.

Tabelle II. Wolframsäuresol. Glukose: 2,5 Proz.; p_H: 1,24; Temperatur: 29,5°; $I_{(abs.)}$ (die Intensität der einfallenden Strahlung in erg/cm² sec): 1970; d: 0,5 cm; λ: 366 mμ. Der Extinktionskoeffizient für das nicht reduzierte Sol = 111; der für das vollständig reduzierte Sol = 400.

Solkonzentrat. nicht reduz. m	Solkonzentrat. völlig reduz. m	$I_{(abs.)}$ insgesamt	$K_0 \cdot 10^{10}$ beob.	$I_{(abs.)}$ nur vom nicht red. Sol	$K_0 \cdot 10^{10}$ ber.[8])
0,05	0	991	3,49	991	...
0,0475	0,0025	1017	3,08	862	3,00
0,045	0,005	1036	2,67	743	2,58

[7]) Volmer, Eine Zusammenfassung ist in Trans. Faraday Soc. **28**, 359 (1932) zu finden.

[8]) Bei der Berechnung wurde berücksichtigt, daß nur $I_{(abs.)}$ für das nicht reduzierte Sol wirksam ist.

Zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten wurde das reduzierte Sol auf die erforderliche Konzentration mit luftfreiem, redestilliertem Wasser aus dem Scheidetrichter verdünnt.

Wir sehen also, daß, wenn man Sole, deren Mizellen völlig reduziert worden sind, zu der Reaktionsmischung bei Beginn der photochemischen Reaktion hinzufügt, eine Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Werten der Geschwindigkeitskonstanten nur erhalten werden kann, wenn man voraussetzt, daß ein kathodisch reduziertes Sol sich durchaus wie ein inneres Filter verhält.

Bei unseren Untersuchungen über die photochemische Reduktion dieser Sole, die in unseren vorangehenden Arbeiten veröffentlicht sind, war die Konzentration des reduzierten Sols am Ende des Versuchs oft größer als 10 Proz. der ursprünglichen Solkonzentration. Wenn also diese innere Lichtfilterwirkung wirklich vorhanden wäre, müßte die augenblickliche Reaktionsgeschwindigkeit kontinuierlich abnehmen, bis sie schließlich nur noch $^1/_2$ oder $^1/_3$ des Anfangswertes beträgt. Bei diesen Reaktionen gehorchte aber der gesamte Reaktionsverlauf einer Reaktionsgleichung nullter Ordnung. Daraus läßt sich die Erklärung folgern, daß das von einem Mizell absorbierte Lichtquant, solange noch unreduzierte Moleküle in dem Mizell vorhanden sind, photoaktiv ist, unabhängig davon, ob es von einem Wolframsäuremolekül oder einem schon reduzierten absorbiert wird.

(C): Der Einfluß des p_H auf die Photoreduktion von Wolframsäuresol: Das durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zu einer Lösung von Natriumwolframat bereitete Sol hatte einen anfänglichen p_H-Wert von 1,5. Das p_H wurde durch nachträglichen Zusatz von Natriumkarbonat oder Chlorwasserstoffsäure verändert. Rabinowitsch[9]) fand, daß oberhalb $p_H = 4{,}8$ die Wolframsäure in eine echte Lösung übergeht. Unterhalb $p_H = 4{,}8$ werden kolloide Mizellen gebildet. Die Reaktionsfähigkeit der Mizellen nimmt mit abnehmendem p_H zu.

Daß die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit einer Zunahme der Reaktionsfähigkeit der Mizellen zuzuschreiben ist, ist klar aus den in Tabelle III wiedergegebenen Zahlen zu ersehen.

Tabelle III.

1 p_H	2 Glukose A	3 HCHO E	4 Lävulose F	5 Milchsäure G	6 Mandelsäure H	7 E/A	8 F/A	9 G/A	10 H/A
2,5	0,40	0,375	0,35	0,50	0,25	0,90	0,84	1,21	0,60
2,25	0,485	0,455	0,43	0,615	0,30	0,90	0,85	1,22	0,59
2,0	0,585	0,555	0,525	0,74	0,355	0,95	0,89	1,26	0,61
1,75	0,70	0,655	0,62	0,92	0,42	0,91	0,87	1,29	0,59
1,5	0,995	0,895	0,80	—	0,53	0,90	—	—	0,53

Wenn man die relative Zunahme der Quantenausbeute bei Lävulose, Glukose usw. in Tabelle III vergleicht, so findet man, daß das Verhältnis der Quantenausbeuten bei verschiedenem p_H praktisch konstant ist (siehe Spalten 7, 8, 9, 10 in Tabelle III).

Es sei darauf hingewiesen, daß Milchsäure und Mandelsäure zwischen p_H 1,5 und 2,5 praktisch in undissoziiertem Zustand vorliegen.

Interessante Ergebnisse erhält man, wenn der Dissoziationsgrad des Reduktionsmittels sich mit dem p_H ändert. Die Quantenausbeuten bei Natriumhypophosphit und Leuzin sind in Tabellen IV und V angegeben.

Tabelle IV. (ν = Quanten-Nutzeffekt.)

p_H	$\nu_{Hypophosphit}$	$\nu_{Glukose}$	$\frac{\nu_H}{\nu_G}$ [10])
4,0	0,175	0,105	1,67
3,75	0,235	0,135	1,74
3,5	0,30	0,18	1,67
3,25	0,37	0,22	1,68
3,0	0,465	0,275	1,70
2,75	0,58	0,335	1,73
2,5	0,70	0,40	1,75
2,25	0,845	0,485	1,74
2,0	0,985	0,58	1,70
1,75	1,15	0,70	1,65

[9]) Rabinowitsch, Z. physik. Chem. **152**, 26 (1931).

[10]) ν_H und ν_G bedeuten die zum Hypophosphit bzw. zur Glukose gehörigen ν-Werte.

Wir wissen, daß Hypophosphit mit zunehmendem p_H mehr und mehr dissoziiert. Die Konstanz des Verhältnisses ν_H/ν_G in Tabelle IV weist darauf hin, daß sowohl das undissoziierte als auch das dissoziierte Hypophosphit denselben Einfluß hat auf die Geschwindigkeit der Photoreduktion von Wolframsäuresol.

Bei Aminosäuren wird die Reaktionsgeschwindigkeit (und damit die Quantenausbeute) von einem zweiten Faktor außer der H^+-Ionenwirkung auf das Wolframsäuresol beeinflußt. Wir ersehen aus Spalte 4 in Tabelle V, daß beim Leuzin die relative Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmendem p_H

Tabelle V.

1 p_H	2 Glukose A	3 Leuzin C	4 C/A
4,0	0,105	0,02	0,19
3,75	0,135	0,028	0,21
3,5	0,180	0,037	0,20
3,25	0,220	0,045	0,202
3,0	0,275	0,054	0,20
2,75	0,335	0,065	0,18
2,5	0,40	0,078	0,20
2,0	0,58	0,142	0,24
1,75	0,70	0,237	0,33
1,5	0,995	0,31	0,31

verschieden ist von der, die man bei Glukose als Reduktionsmittel erhält.

Die anormale Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei Erniedrigung des p_H kann in folgender Weise erklärt werden.

Die Geschwindigkeit der Photoreduktion mit Aminosäuren als Reduktionsmittel kann ausgedrückt werden durch die Gleichung:

$$dx/dt = K_1 \text{ (Oberflächenkonzentration von } NH_2 \cdot R \cdot COOH) + K_2 \text{ (Oberflächenkonzentration von } {}^+NH_3 \cdot R \cdot COOH)$$

Lediglich das positiv geladene ${}^+NH_3 \cdot R \cdot COOH$ und das neutrale Molekül oder Zwitterion (${}^+NH_2 \cdot R \cdot COOH'$) können an der negativ geladenen Mizelloberfläche adsorbiert werden.

Die Konzentration der ${}^+NH_3 \cdot R \cdot COOH$-Ionen in einer Aminosäurelösung nimmt rasch zu (siehe Tabelle VI), sobald das p_H unter etwa 3,0 sinkt[11]).

Wenn man annimmt, daß die Adsorbierbarkeit der „Zwitterionen" und der Form ${}^+XH$ an der Oberfläche der Solmizellen von derselben Größenordnung ist, und berücksichtigt, daß für Leuzin bei gleichbleibendem p_H die Geschwindigkeitskonstante unabhängig von der Leuzin-Konzentration ist, kann man die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion durch eine Gleichung folgender Art ausdrücken:

$$\frac{dx}{dt} = K_1 \frac{C_{(+X')}}{C_{(gesamt)}} + K_2 \frac{C_{(+XH)}}{C_{(gesamt)}} .$$

K_1 ist eine Funktion des p_H, die die Reaktionsfähigkeit der kolloiden Mizellen bestimmt. Bei $p_H = 4{,}0$ existiert Leuzin praktisch nur in der Form ${}^+X'$ und K_1 hat dann den Wert 0,02. Man kann erwarten, daß die Änderung von K_1 mit dem p_H genau so verläuft, wie sie bei der Glukose beobachtet wurde. In gleicher Weise stellt K_2 eine zweite Funktion des p_H dar, die bei $p_H = 1{,}5$, wo Leuzin praktisch nur in der Form ${}^+XH$ existiert, gleich 0,31 ist und mit dem p_H im gleichen Maße abnimmt, wie es die Oxydationsgeschwindigkeit der Glukose durch Wolframsäuresol tut.

$C_{(+X')}$, $C_{(+XH)}$ und $C_{(gesamt)}$ bedeuten die Konzentrationen von ${}^+X'$, ${}^+XH$ und die Gesamtkonzentration der bei dem Versuch verwendeten Aminosäure.

Tabelle VI. Leuzin: $K_B = 2{,}3 \cdot 10^{-12}$.

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{({}^+X') \cdot (H^+)}{({}^+XH)} = 4{,}348 \cdot 10^{+3}. \quad [11])$$

p_H	C ($^+X'$)	C (^+XH)
1,5	0,081	0,589
1,75	0,132	0,538
2,0	0,203	0,467
2,25	0,292	0,378
2,50	0,388	0,282
2,75	0,476	0,184
3,0	0,545	0,125
3,25	0,593	0,077
3,50	0,625	0,045
3,75	0,644	0,026
4,0	0,655	0,015

[11]) Harris, Proc. Roy. Soc. B. **95**, 441 (1924).

Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten zeigt, daß unsere Annahmen gerechtfertigt sind.

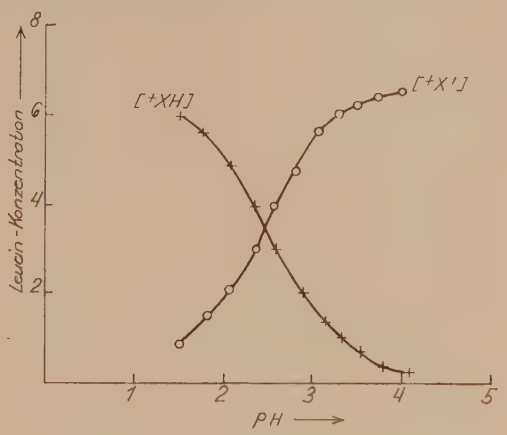


Fig. 7

Die Ergebnisse sind in Fig. 7 graphisch dargestellt.

Bei Erniedrigung des p_H haben wir beobachtet, daß unterhalb $p_H = 1{,}3$ das System instabil wird, indem das Sol koaguliert wird. Dies bestätigt die Beobachtung von Jander[12]), der fand, daß das Wolframsäuremizell bei $p_H = 1{,}5 \pm 0{,}2$ geflockt wird.

Tabelle VII. Leuzin.

p_H	K_1	K_2	dx/dt ber.	dx/dt beob.
4,00	0,02	0,0326	0,0203	0,02
3,75	0,0257	0,0419	0,0263	0,028
3,50	0,0343	0,0559	0,0351	0,037
3,25	0,0419	0,0684	0,0449	0,045
3,00	0,0524	0,0855	0,0586	0,054
2,75	0,0638	0,0942	0,0712	0,065
2,50	0,0769	0,124	0,0967	0,078
2,00	0,011	0,180	0,159	0,142
1,75	0,123	0,218	0,199	0,237
1,50	0,190	0,310	0,300	0,310

4. Der Mechanismus der Photoreduktion von Molybdänsäuresol: Die Photoreduktion der Molybdänsäure durch Lösungen von Glukose, Äthylalkohol, Natriumhypophosphit, Leuzin usw. zeigt Eigentümlichkeiten die den bei der Photoreduktion von Wolframsäuresol beobachteten sehr ähnlich sind. Der Reaktionsverlauf wurde spektrophotometrisch verfolgt. So wird z. B. die anfängliche Induktionszeit beträchtlich herabgesetzt, wenn man den gelösten Sauerstoff durch Durchleiten von Stickstoff austreibt, und verschwindet vollständig, wenn das Sol durch Bestrahlung mit Ultraviolettlicht in Abwesenheit von Sauerstoff vorbehandelt wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit entspricht einer Reaktion nullter Ordnung und ist der absorbierten Strahlungsintensität proportional; das von den reduzierten Molekülen auf

[12]) Jander, Z. anorg. allg. Chem. **180**, 138 (1929).

der Mizelloberfläche absorbierte Licht ist also in gleicher Weise wirksam, wie das von den Molybdänsäuremolekülen auf derselben Oberfläche absorbierte. Die Quantenausbeute ist von der Größenordnung 1 und nimmt im selben Maße ab, wie die Konzentration des Reduktionsmittels abnimmt. Auch hier ergibt wie im Falle der Wolframsäure die Geschwindigkeit in Abhängigkeit der reziproken Konzentration des Reduktionsmittels eine Gerade.

Der Einfluß des p_H auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist viel komplizierter als im Falle der Wolframsäure.

Die Messungen wurden mit Glukose und Leuzin ausgeführt.

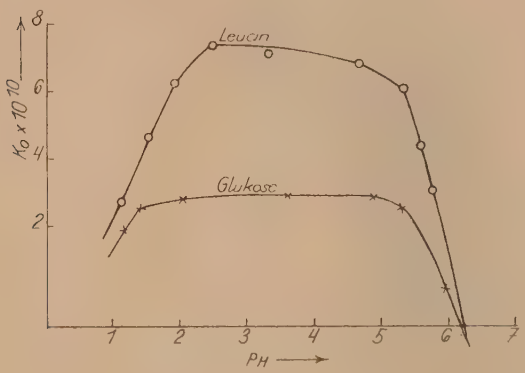


Fig. 8

Die Kurven in Fig. 8 schneiden die p_H-Achse bei 6,1, wo für die Reaktion die Geschwindigkeit 0 zu erwarten ist. Wenn das p_H unter 6,1 sinkt, nimmt die Reduktionsgeschwindigkeit rasch zu, bis die Kurve bei $p_H = 4{,}7$ einen Knick zeigt. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt dann mit abnehmendem p_H nur wenig zu, um etwa bei $p_H = 2{,}5$ ein Maximum zu erreichen, unterhalb dessen die Geschwindigkeit langsam abnimmt.

Die Ergebnisse sind in völliger Übereinstimmung mit den Schlüssen von Jander und anderen[13]), die fanden, daß bei verschiedenem p_H verschiedene Arten von Molybdänsäuremizellen gebildet werden, wenn man H^+-Ionen zu einer Alkalimolybdatlösung zufügt.

Sie fanden, daß

oberhalb $p_H = 6{,}1$ das Ion die Zusammensetzung $(MoO_4)''$ hat.

Bei $p_H = 6{,}1$ das Mizellion $(HMo_3O_{11})'''$ sich zu bilden beginnt.

Bei $p_H = 4{,}5$ das Mizellion $(HMo_6O_{21})'''''$ sich zu bilden beginnt.

Unterhalb $p_H = 2{,}9$ die Mizellionen $(H_3Mo_6O_{21})'''$, $(HMo_{12}O_{41})'''$, $(H_7Mo_{24}O_{78})'''''$ usw. gebildet werden.

Aus unseren Beobachtungen (siehe die Kurve für Glukose in Fig. 8) über den Einfluß des p_H auf die Geschwindigkeit der Photoreduktion bei Molybdänsäuremizellen mittels Glukose haben wir gesehen, daß oberhalb $p_H = 6{,}1$ überhaupt keine Reaktion stattfindet, da lediglich das MoO_4-Ion in echter Lösung existiert.

[13]) Z. anorg. allg. Chem. **194**, 413 (1930).

Aus unseren Ergebnissen können wir mit Recht zu dem Schlusse kommen, daß bei Erniedrigung des p_H unter 6,1 das lichtempfindliche Mizellion $(HMo_3O_{11})'''$ sich zu bilden beginnt. Diese Bildung ist bei $p_H = 4{,}7$ beendet. Unterhalb $p_H = 4{,}7$ beginnt das Mizellion $(HMo_6O_{21})'''''$, das photoaktiver als $(HMo_3O_{11})'''$ ist, zu entstehen und bei $p_H = 2{,}9$ ist dessen Bildung beendet. Unterhalb $p_H = 2{,}9$ fangen die Mizellionen $(H_3Mo_6O_{21})'''$, $(HMo_{12}O_{41})'''$, $(H_7Mo_{24}O_{78})'''''$ an in dem System zu erscheinen. Deshalb beobachteten wir ein Maximum in der Nachbarschaft von $p_H = 2{,}9$ und eine geringe Geschwindigkeitsabnahme bei weiterer p_H-Abnahme.

5. Mechanismus der Photoreduktion von Uransäuresol: Nach der Methode von Szilard[14]) wurde ein klares, gelbes Sol erhalten; der Urangehalt wurde als U_3O_8 bestimmt. Der Verlauf der Photoreduktion in Gegenwart von Natriumtartrat wurde durch potentiometrische Titration mit einer Lösung von Natriumbichromat[15]) verfolgt in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd. Im Gegensatz zu dem Fall des Wolframsäuresols ist nur die von der Uransäure und nicht die von ihrem Reduktionsprodukt, der uranigen Säure, absorbierte Strahlung photochemisch aktiv. Es wurde experimentell gefunden, daß fast die gesamte einfallende monochromatische Strahlung ($\lambda = 366\ m\mu$) von der Reaktionsmischung absorbiert wird, unabhängig davon, wie die Reaktionsmischungen, die wir bei unseren Versuchen benutzten, zusammengesetzt waren. Der molekulare Extinktionskoeffizient von Uran- und uraniger Säure ist in der Nähe des ultravioletten Gebietes von derselben Größenordnung, und man kann annehmen, daß der Anteil der Strahlungsenergie I, der von der Uransäure allein in einer beliebigen Zeit t absorbiert wird

$$I \cdot \frac{a - x}{a}$$

ist, wobei a die Anfangskonzentration und $a-x$ die Konzentration zur Zeit t ist. Für einen Tartratüberschuß ist

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot \frac{I}{N h \nu} \cdot \frac{a - x}{a}$$

$$K = \frac{K' \cdot I}{N h \nu} = \frac{a}{t} \log \frac{a}{a - x}.$$

Tabelle VIII.

$d = 0{,}5$ cm; Konzentration des Uransäuresols 0,017 m, Temperatur 30°, Natriumtartrat 0,333 m, $I_{(abs.)} = 2170$, Bichromat 0,01 m.

Zeit in Min.	ccm Bichromat in 252 ccm Reaktionsmischung	$K = 2{,}3 \cdot \frac{a}{t_{sec}} \cdot \log \frac{a}{a-x}$
0	0,0	—
120	0,35	$1{,}23 \cdot 10^{-6}$
360	0,68	$1{,}23 \cdot 10^{-6}$
600	0,79	$1{,}11 \cdot 10^{-6}$
	Mittel:	$1{,}19 \cdot 10^{-6}$

Die Quanten-Wirksamkeit schwankt zwischen 0,55 und 0,72 und ist in Tabelle IX wiedergegeben.

[14]) Szilard, J. chim. phys. **5**, 488, 636 (1907).

[15]) Ewing und Eldridge, J. Amer. chem. Soc. **44**, 1484 (1922).

Tabelle IX.

$d = 0{,}5$ cm, Temperatur = 30°, $I_{(abs.)} = 2170$, Bichromat = 0,01 n.

Natriumtartrat m	Uransäure-Sol m	$K = 2{,}3\frac{a}{t}\log\frac{a}{a-x}$	ν
0,333	0,026	$1{,}07 \cdot 10^{-6}$	0,70
0,333	0,017	$1{,}19 \cdot 10^{-6}$	0,72
0,333	0,013	$1{,}15 \cdot 10^{-6}$	0,68
0,166	0,26	$0{,}91 \cdot 10^{-6}$	0,60
0,083	0,26	$0{,}73 \cdot 10^{-6}$	0,55

Wie im Falle der Wolframsäure ergibt $1/k$ in Abhängigkeit von $1/C$ des Reduktionsmittels eine Gerade.

Der Temperaturkoeffizient $\left(\frac{K^{40°}}{K^{30°}}\right)$ ist mit 1,1 bis 1,2 klein.

6. Die photochemische Reduktion von Vanadinsäure mit Äthylalkohol im sauren Medium: Das Vanadinsäuresol wurde täglich unmittelbar vor der Reaktion hergestellt, indem zu einer Lösung von Natriummetavanadat ein wenig mehr als das halbe Äquivalent an Salzsäure zugefügt wurde, wobei ein rötlichgelbes Sol erhalten wurde. Die von dem reduzierten grünlichblauen Sol hervorgerufene Absorption wurde mit einem König-Martens-Spektrophotometer im roten Gebiet (632 mμ), wo die durch das ursprüngliche Vanadinsäuresol bewirkte Absorption praktisch zu vernachlässigen ist, gemessen. Wie bei der Reduktion von Wolframsäure wurde ein Reaktionsverlauf nullter Ordnung gefunden; bei konstanter adsorbierter Strahlungsenergie war die Geschwindigkeitskonstante unabhängig von der Solkonzentration. Der Temperaturkoeffizient

$$\frac{K_T + 10}{K_T}$$

ist mit etwa 1,1 klein.

Wie beim Wolframsäuresol ergibt $1/K$ in Abhängigkeit von $1/C_{(Reduktionsmittel)}$ eine Gerade.

Die Quantenwirksamkeit ist klein; sie geht unter den günstigsten Bedingungen nicht über 0,25 hinaus.

Tabelle X.

$T = 32°$; V_2O_5-Sol: $82{,}5 \cdot 10^{-4}$ m; $\lambda = 366$ mμ.

Alkohol: 10,4 m; $I_{(abs.)} = 4280$ erg/cm² · sec.					
p_H	= 5	3,92	3,31	3,1	
$K_0 \cdot 10^{10}$	= 4,12	3,40	2,17	1,55	
Alkohol: 10,4 m; $p_H = 3{,}92$					
$I_{(abs.)}$	= 4280	3249	2085	1299	654
ν	= 0,13	0,138	0,156	0,187	0,229
p_H	= 3,92; $I_{(abs.)} = 4280$ erg/cm² · sec				
Alkohol	= 10,4	6,95	3,47	1,74 m	
ν	= 0,13	0,114	0,093	0,061	

Die besondere Eigenart dieser Reaktion liegt darin, daß die Geschwindigkeitskonstante weder der Intensität der absorbierten Strahlung noch deren Quadratwurzel proportional ist. Das bedeutet, daß die Absorption eines Lichtquants von 366 mμ entweder

1. ein V_2O_5-Molekül, das an der Teilchenoberfläche sitzt, erregt, das aber öfter desaktiviert wird, als daß es mit Alkohol reagiert, oder

2. es dissoziiert ein V_2O_5-Molekül in V_2O_4 und O-Atom, das sich aber viel öfter wieder zu einem V_2O_5-Molekül zurückbildet, als daß es für sich mit dem Alkohol reagiert.

7. Der Mechanismus der Photoreduktion von Cerborat-Sol: Das Cerborat-Sol wurde nach der Methode von Dhar[16]) hergestellt und durch Dialyse gereinigt. Das Fortschreiten der photochemischen Reduktion wurde durch Titration mit einer Ferroammoniumsulfatlösung mit Diphenylamin als Indikator verfolgt. Wenn das Sol, mit Glukose oder Lävulose vermischt, bestrahlt wurde, konnte eine lange Induktionszeit beobachtet werden, auf die eine unregelmäßige Reaktion und ein photostationärer Zustand folgten. Diese Unregelmäßigkeit rührt von gelöstem Sauerstoff her, der vor der Bestrahlung durch Durchleiten von Stickstoff vollständig entfernt werden muß. Außerdem muß die Lösung in einer Atmosphäre von reinem Stickstoff auspipettiert werden.

Tabelle XI. Der Einfluß der Strahlungsintensität

$\lambda = 366$ mμ; $p_H = 6{,}9$.

Temperatur	$I_{abs.}$ in erg/cm² sec	Solkonzentration	benutztes Reduktionsmittel	Konzentration des Reduktionsmittels	$\frac{dx}{dt}$
29° C	405	0,0144 m	Glukose	2,5 Proz.	$2{,}5 \cdot 10^{-10}$
29° C	650	0,0144 m	Glukose	2,5 Proz.	$3{,}0 \cdot 10^{-10}$
29° C	1840	0,0144 m	Glukose	2,5 Proz.	$5{,}17 \cdot 10^{-10}$
25,5° C	1215	0,0144 m	Lävulose	0,625 Proz.	$1{,}5 \cdot 10^{-10}$
25,5° C	2230	0,0144 m	Lävulose	0,625 Proz.	$1{,}94 \cdot 10^{-10}$

Die obige Tabelle zeigt, daß die Geschwindigkeit proportional ist der Quadratwurzel aus der absorbierten Strahlungsenergie.

$1/\nu$ ergibt in Abhängigkeit von $1/C$ des Reduktionsmittels eine Gerade.

Bei gleichbleibender Intensität der absorbierten Strahlung ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Konzentration des Cerboratsols. Der Temperaturkoeffizient ist wie gewöhnlich sehr klein. Bemerkenswert an dieser Reaktion ist, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Quadratwurzel aus der absorbierten Strahlung proportional ist, und daß die Quantenausbeute zwischen 0,4 und 2 schwankt. Es scheint, daß ein Lichtquant zwei reaktionsfähige ak-

[16]) Dhar, J. Indian Chem. Soc. **7**, 373 (1930).

Tabelle XII. Der Einfluß der Konzentration des Reduktionsmittels.

Temperatur	$I_{abs.}$ in erg/cm² sec	Sol-konzentration	benutztes Reduktionsmittel	Konzentration des Reduktionsmittels	Quantenausbeute
29° C	405	0,00144 m	Glukose	2,5 Proz.	1,95
29° C	405	0,00144 m	Glukose	1,25 Proz.	1,65
29° C	405	0,00144 m	Glukose	0,625 Proz.	1,25
25° C	1215	0,00144 m	Lävulose	2,5 Proz.	1,8
25° C	1215	0,00144 m	Lävulose	1,25 Proz.	1,05
25° C	1215	0,00144 m	Lävulose	0,625 Proz.	0,53
25° C	1215	0,00144 m	Lävulose	0,4 Proz.	0,41

tive Zentren schafft, wahrscheinlich dadurch, daß ein lichterregtes Molekül von Cerborat auf der Mizelloberfläche mit einem normalen, benachbarten Molekül zusammenstößt. Diese aktiven Zentren werden meist durch gegenseitigen Zusammenstoß desaktiviert, jedoch können von ihnen aus auch Kettenreaktionen mit dem Substrat ausgehen. Die Länge solcher Ketten kann augenscheinlich nur klein sein, denn sonst hätten höhere Quantenausbeuten erhalten werden müssen.

8. Wolframsäuresol als Photosensibilisator bei der Oxydation von Glukose mit Wasserstoffperoxyd: In den vorangehenden Abschnitten ist gezeigt worden, daß sowohl von Wolframsäure als auch von reduzierten Wolframsäuremolekülen auf der Mizelloberfläche absorbierte ultraviolette Strahlung in gleicher Weise bei der photochemischen Oxydation von Glukose wirksam ist. Wir hielten es für wünschenswert, eine photochemische Reaktion zu untersuchen, bei der das Wolframsäuresol lediglich als Photokatalysator wirkt, während das Oxydations- und Reduktionsmittel zur Absorption der wirksamen Strahlungen unfähig sind. Wasserstoffperoxyd zeigt keinerlei Absorption im Ultraviolett und erleidet im p_H-Gebiet 1,5 bis 4,5 keine spontane Zersetzung, wenn peinlichste Sauberkeit beobachtet wird.

Wenn man zu einem Wolframsäuresol Wasserstoffperoxyd hinzufügt, so werden Moleküle von Perwolframsäure gebildet. Pissarjewsky[17]) bestimmte das freie H_2O_2 im Wolframsäuresol durch Ausschütteln mit Äther. Aus seinen Daten wurde die Gleichgewichtskonstante im sauren Gebiet

$$\frac{[\text{Perwolframsäure}] \cdot [H_2O_2]}{[\text{Wolframsäure}]}$$

zu $1{,}75 \cdot 10^{-2}$ gefunden.

In Tabelle XIII sind für dieselbe Anfangskonzentration des Wolframsäuresols (0,025 m) die relativen Konzentrationen des gesamten H_2O_2 und der aus obigem K-Wert berechnete Anteil der in Perwolframat umgewandelt ist, angegeben.

Tabelle XIII.

Konzentration an H_2O_2				
0,0112	0,017	0,026	0,0353	0,038
Konzentration an Perwolframat				
0,0058	0,0083	0,0114	0,0138	0,0144

Man wird bemerken, daß für eine Gesamtkonzentration an H_2O_2 von 0,035 etwa die Hälfte der Wolframsäure als Mizellen existiert und der Rest als Perwolframsäure.

Bei diesen Versuchen wurden nur extra-reine Chemikalien (Merck und Kahlbaum) verwendet. Das verwendete Wasserstoffperoxyd war Merck's „Perhydrol" in paraffinierten Flaschen. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde dadurch verfolgt, daß der zeitliche Konzentrationsabfall des Wasserstoffperoxyds gemessen wurde. Für die Wasserstoffperoxydbestimmung wurde die bekannte Standard-Methode von Kingzett[18]) übernommen. 0,2 bis 0,3 ccm der Reaktionsmischung wurden für jede Titration mit einer Mikropipette entnommen. Das in Freiheit gesetzte Jod wurde mit einer Thiosulfat-Standard-Lösung (im allgemeinen 0,01 n) aus einer Mikrobürette mit 0,01 ccm-Teilung mit frisch bereiteter Stärkelösung als Indikator bestimmt. Bei der Ausführung der Blindversuche mit redestilliertem Wasser, Schwefelsäure und Kaliumjodid bei 30°, bei der Temperatur, bei der die Bestimmung ausgeführt wurde, zeigte es sich, daß das in 15 Minuten in Freiheit gesetzte Jod praktisch gleich Null ist. Es muß bei dieser Gelegenheit erwähnt werden, daß bei diesen ganzen Versuchsreihen redestilliertes Wasser zur Herstellung aller Lösungen verwendet wurde. Das Wasserstoffperoxyd wurde für die täglichen Versuche frisch bereitet, da es sich bei einigem Stehen (etwa 10 bis 12 Stunden) in Glasgefäßen zersetzt. In Quarzgefäßen ist es eine viel längere Zeit beständig. Bei der Messung des Temperaturkoeffizienten wurde als Höchsttemperatur 37,5° gewählt, da oberhalb dieser Temperatur das Wasserstoffperoxyd instabil wird und falsche Resultate gibt (Tabelle XIVa u. b).

Wenn ein frisch bereitetes Sol, mit Wasserstoffperoxyd und Glukose vermischt, bestrahlt wurde, wurde eine lange Induktionszeit beobachtet. Wie im

Tabelle XIVa. Einfluß der Wasserstoffperoxydkonzentration. Wellenlänge: 366 mμ; Temperatur des Thermostaten: 32,5°; Stärke der Thiosulfatlösung: 0,01 n; H_2O_2: 0,017 m; Konzentration an Natriumwolframat: 0,025 m; HCl-Konzentration: 0,0783 n; Glukose-Konzentration: 0,025 m; Intensität der absorbierten Strahlung: 2030 erg/cm² · sec.

Zeit in Min.	Perwolframat m	ccm Thiosulfat auf 0,232 ccm Reaktionsmischg.	K (monom. in bezug auf H_2O_2) $= 2{,}3\,\frac{1}{t_{sec}} \log \frac{a}{a-x}$
0		0,755	
60	0,0071	0,0655	Induktionszeit
120	0,0054	0,475	$8{,}92 \cdot 10^{-5}$ (zw. 2 u. 3)
180	0,0040	0,345	$8{,}90 \cdot 10^{-5}$ (zw. 2 u. 4)

[17]) Pissarjewsky, Z. physik. Chem. **13**, 167 (1903).

[18]) Kingzett, J. chem. Soc. **1880**, 792.

Falle des Wolframsäuresols, das als photoaktives Oxydationsmittel wirkte, verschwand diese Induktionszeit, wenn das Sol gereift wurde, indem es 3 bis 4 Stunden einer Strahlung von 366 mμ ausgesetzt wurde, ehe es mit den anderen Komponenten des Reaktionssystems vermischt wurde. Die in diesen Fällen beobachteten Geschwindigkeitskonstanten sind fast dieselben, wie die, die wir unter gleichen Bedingungen bei den durch eine lange Anlaufzeit charakterisierten Versuchen fanden.

Tabelle XIVb. Konzentration an Wasserstoffperoxyd: 0,0353 m; die anderen Daten wie bei XIVa.

Zeit in Min.	Perwolframat m	ccm Thiosulfat auf 0,0232 ccm Reaktionsmischung	K_0 (nullmolekular in bezug auf H_2O_2, ausgedr. in umges. Mol pro sec in der Einheitszelle)
0		1,64	
60	0,0133	1,54	Induktionszeit
120	0,0122	1,35	$12{,}0 \cdot 10^{-10}$
182	0,011	1,16	$11{,}8 \cdot 10^{-10}$
		Mittelwert	$11{,}9 \cdot 10^{-10}$

Tabelle XV. Wolframat: 0,025 m; Glukose: 0,025 m; Intensität der absorbierten Strahlung: 2030 erg/cm² · sec; Thiosulfat: 0,01 n; d (Dicke der Reaktionszelle): 1 cm; Konzentration der zugesetzten HCl: 0,0783 n.

Gesamt-H_2O_2	Perwolframat	$K_{monomol.} \cdot 10^5$	$K_0 \cdot 10^{10}$	Quantenausbeute
0,0112	0,00585	9,04		1,40
0,017	0,00830	8,92		1,50
0,0353	0,0138		11,90	1,92
0,038	0,01437		11,90	1,92

Aus Tabelle XV geht hervor, daß bei niedrigen Wasserstoffperoxyd-Konzentrationen die Reaktion von 1. Ordnung ist, bei höheren Wasserstoffperoxyd-Konzentrationen jedoch ist sie von nullter Ordnung. Die Konzentration des Wasserstoffperoxyds ist ohne merkbaren Einfluß auf die Reaktionskonstante erster oder nullter Ordnung.

Die bei Beginn der Reaktion auftretende beträchtliche Induktionszeit steigert sich noch mit der Konzentration des Wasserstoffperoxyds.

Der Einfluß einer p_H-Änderung des Systems: Das p_H des Systems wurde durch Zitratpuffer konstant gehalten. Es ließ sich zeigen, daß der Zitratpuffer in Gegenwart des Sols selbst im Ultraviolettlicht nicht mit dem Wasserstoffperoxyd reagierte. Der Zitratpuffer verhindert die spontane Zersetzung des H_2O_2, selbst wenn die Konzentration der Salzsäure in der Reaktionsmischung sehr niedrig ist. Das p_H der Reaktionsmischung wurde elektrometrisch mit Hilfe einer Chinhydronelektrode gemessen.

Tabelle XVI. Natriumwolframat: 0,025 m; H_2O_2: 0,017 m; Glukose: 0,025 m; Thiosulfat: 0,01 n.

Zugefügte HCl n	p_H der Reaktionsmischung	I = abs. Energie in erg/cm²sec	$K_{monomol.} \cdot 10^5$
0,0318	4,78	1843	2,37
0,0366	3,07	2500	9,36
0,0414	2,39	2580	10,07
0,0462	2,11	2580	7,89
0,0510	1,94	2580	7,41
0,0558	1,83	2580	6,90

Die Reaktionsgeschwindigkeit geht etwa bei $p_H = 2{,}4$ durch ein Maximum.

Der Einfluß der absorbierten Strahlungsintensität:

Tabelle XVII. d (Dicke der Reaktionszelle) = 1 cm; Glukose: 0,025 m; Wolframat: 0,025 m.

	$I_{(abs.)}$ in erg/cm² sec	zugesetzte HCl n	H_2O_2 m	$K_{monomol.} \cdot 10^5$	$K_0 \cdot 10^{10}$
a)	2030	0,0783	0,038	—	11,91
	919	0,0766	0,0384	—	8,27
b)	2020	0,0783	0,017	8,92	—
	919	0,0766	0,0172	6,02	—

Die Geschwindigkeitskonstanten ändern sich mit der Quadratwurzel der absorbierten Strahlung.

Temperaturkoeffizient: Der Temperaturkoeffizient ist mit 1,1 bis 1,2 klein.

Folgende charakteristische Eigenschaften wurden beobachtet:

1. Bei verhältnismäßig hohen H_2O_2-Konzentrationen war die Reaktion von nullter Ordnung in bezug auf H_2O_2, bei niederen Konzentrationen jedoch ist sie monomolekular.

2. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Quadratwurzel der absorbierten Strahlungsintensität.

3. Berechnet man die Quantenausbeute unter der Annahme, daß die gesamte absorbierte Strahlung der Photoaktivierung fähig ist, so ergibt sich im allgemeinen ein Wert größer als 1.

Man kann annehmen, daß bei niedrigen Konzentrationen die Oberflächenkonzentration der Perwolframsäure- oder Wolframsäuremizellen der H_2O_2-Konzentration proportional ist, während bei höheren Konzentrationen die gesamte Oberfläche mit Perwolframsäuremolekülen bedeckt ist. Ein von einem Wolframsäuremizell absorbiertes Strahlungsquant zerlegt ein an der Oberfläche adsorbiertes Perwolframatmolekül unter Bildung eines Sauerstoffatoms. Von diesen Sauerstoffatomen gehen Kettenreaktionen aus, meistens aber werden sie desaktiviert durch gegenseitigen Zusammenstoß, wobei Sauerstoffmoleküle gebildet werden. Dieser einfache Mechanismus erklärt leicht alle charakteristischen Eigenschaften der Reaktion.

9. Der Einfluß von Promotoren bei der Oxydation von Glukose mit Wasserstoffperoxyd mit Wolframsäuresol als Photosensibilisator.

Wie bei den Versuchen ohne Promotor, so findet man auch hier, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei niedriger Wasserstoffperoxyd-Konzentration einem Gesetz erster Ordnung gehorcht, während sie bei hohen Wasserstoffperoxyd-Konzentrationen von nullter Ordnung ist.

Der allgemeine Mechanismus der Promotor-Wirkung ist mit Sicherheit nicht bekannt. Es kann

Tabelle XVIII.
λ: 366 mμ; Temperatur des Thermostaten: 31°; Glukose: 0,025 m; Wolframat: 0,025 m.

Benutzter Promotor	Konz. des Promotors	$I_{abs.}$	H_2O_2	Konz. der zugesetzten Säure	Konstante mit Promotor	Konstante ohne Promotor unter sonst gleichen Bedingungen
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	m/10000	696 erg	0,034 m	0,08 n	$19{,}64 \cdot 10^{-10}$ nullmol.	$10{,}91 \cdot 10^{-10}$ nullmol.
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	m/10000	696 erg	0,0287 m	0,08 n	$13{,}81 \cdot 10^{-10}$ nullmol.	$10{,}91 \cdot 10^{-10}$ nullmol.
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	m/10000	696 erg	0,0136 m	0,08 n	$5{,}59 \cdot 10^{-5}$ monomol.	$3{,}96 \cdot 10^{-5}$ monomol.
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	m/10000	696 erg	0,0110 m	0,08 n	$5{,}75 \cdot 10^{-5}$ monomol.	$3{,}96 \cdot 10^{-5}$ monomol.
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	m/5000	1513 erg	0,0348 m	0,01175 n	$22{,}18 \cdot 10^{-10}$ nullmol.	$14{,}68 \cdot 10^{-10}$ nullmol.
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	m/5000	1513 erg	0,0286 m	0,01175 n	$17{,}36 \cdot 10^{-10}$ nullmol.	$14{,}68 \cdot 10^{-10}$ nullmol.
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	m/5000	1513 erg	0,0146 m	0,01175 n	$8{,}58 \cdot 10^{-5}$ monomol.	$7{,}43 \cdot 10^{-5}$ monomol.
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	m/5000	1513 erg	0,0091 m	0,01175 n	$10{,}99 \cdot 10^{-5}$ monomol.	$7{,}43 \cdot 10^{-5}$ monomol.
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	m/20000	2980 erg	0,0123 m	0,01175 n	$15{,}34 \cdot 10^{-5}$ monomol.	$10{,}97 \cdot 10^{-5}$ monomol.
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	m/20000	2980 erg	0,0131 m	0,01175 n	$15{,}76 \cdot 10^{-5}$ monomol.	$10{,}97 \cdot 10^{-5}$ monomol.
Manganzitrat	m/20000	2980 erg	0,131 m	0,01175 n	$14{,}42 \cdot 10^{-5}$ monomol.	$10{,}97 \cdot 10^{-5}$ monomol.

Tabelle XIX. Einfluß der Wasserstoffperoxydkonzentration.
Wellengebiet: 750—600 mμ; d = 1 cm; Glukose: 0,025 m; HCl: 0,0562 n.

$I_{abs.}$	H_2O_2	Chromwolframat	K_0 (N_0-Grammoleküle, die pro sec in der Einheitszelle umgesetzt werden) (P)	$\frac{P}{Q} \cdot 10^{13}$	Quantenausbeute (ν)
4500	0,0173 m	0,0205 m	$13{,}79 \cdot 10^{-10}$	3,06	0,54
3500	0,0099 m	0,0123 m	$10{,}49 \cdot 10^{-10}$	3,00	0,53
3500	0,0128 m	0,0123 m	$10{,}79 \cdot 10^{-10}$	3,08	0,54
3500	0,0175 m	0,0123 m	$10{,}40 \cdot 10^{-10}$	2,97	0,57

sein, daß der Promotor die Rückbildung der aktivierten Zwischenprodukte in die normalen, inaktiven Ausgangsformen verlangsamt; so erklärt z. B. Yoshimura[19]) die Promotor-Wirkung des Cr_2O_3 im Fe_2O_3-Cr_2O_3-Katalysator für die Wasserstoffgewinnung mit Hilfe der Wassergasreaktion dadurch, daß er annimmt, das Cr_2O_3 verlangsame die Bewegung der aktivierten Atome in inaktive Positionen (Tab. XVIII).

10. Sole von Chromwolframat, Vanadinsäure und Chromhydroxyd als Photosensibilisatoren bei der Photooxydation von Glukose durch Wasserstoffperoxyd: Chromwolframatsol wurde nach der Methode von Dhar und Prakash[20]) hergestellt. Chromhydroxydsol wurde hergestellt, indem Ammoniumkarbonat einer kochenden Lösung von Chromichlorid zugesetzt wurde. Der Niederschlag wurde mit Chromichlorid peptisiert und dann durch heiße Dialyse bei 80° C gereinigt. Wasserstoffperoxyd reagiert mit Chromhydroxydsol unter Bildung von Perverbindungen, die jedoch als solche nicht durch die Dialyse entfernt werden können.

Das Vanadinsäuresol wurde für diese Zwecke durch Einwirkung von Essigsäure auf Natriumvanadat hergestellt.

Bei Bestrahlung mit Ultraviolettlicht mit einer Wellenlänge von 366 mμ wurde gefunden, daß der Mechanismus der Reaktion bei Wolframsäure-, Chromwolframat- und Vanadinsäure-Solen als Photosensibilisatoren sehr ähnlich ist. So ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Quadratwurzel aus der Intensität der absorbierten Strahlung proportional und die Quantenausbeute schwankt zwischen 1 und 2.

Chromwolframat- und Chromhydroxydsole wirken auch als Photosensibilisatoren, wenn das System mit rotem bzw. gelbem Licht bestrahlt wird. Die Resultate sind in Tab. XIX u. XX angegeben.

Tabelle XX. $\lambda = 579$ mμ; Temperatur: 26°; $I_{abs.}$: 800 erg. Die Reaktionsgeschwindigkeit dx/dt für die erste Stunde nach der Belichtung wurde berechnet.

Glukose [m	H_2O_2 m	Chromhydroxyd	dx/dt (pro sec umgewandelte Grammoleküle in einer Zelle von 1,8/1,8/0,5 cm)
0,025	0,015	0,0211	$15 \cdot 10^{-10}$
0,025	0,0113	0,0211	$11{,}4 \cdot 10^{-10}$

11. Photochemische Reaktionen bei einigen anorganischen Kolloiden als aktiven Agenzien unter dem Einfluß von rechts- und linkszirkular polarisiertem Licht:

Abschnitt A: In den vorangehenden Abschnitten konnte man beobachten, daß die von uns studierten photochemischen Reaktionen durch eine beträchtliche Induktionszeit charakterisiert sind. Die Reaktionssysteme wurden unmittelbar nach dem Vermischen Strahlungen in einem definierten zirkularpolarisierten Zustand ausgesetzt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten unter dem Einfluß derselben Strahlung wurden bestimmt, nachdem die Induktionszeit vorüber war. In diesem Abschnitt werden wir die

[19]) Yoshimura, J. Soc. Chem. Ind. Japan **37**, 350 (1934).

[20]) Dhar und Prakash, J. Indian Chem. Soc. **7**, 367 (1930).

Ergebnisse einiger vorläufiger Untersuchungen wiedergeben, die mit Solen ausgeführt wurden, die einem Licht von einem definierten Polarisationszustand ausgesetzt und darin gereift wurden, ehe sie mit den anderen Bestandteilen des Reaktionssystems gemischt wurden. Es ist schon gezeigt worden, daß die Induktionszeit verschwindet, wenn man ein Sol sofort nach der Herstellung reifen läßt, indem man es eine genügend lange Zeit bestrahlt, und dann mit den anderen Komponenten des Reaktionssystems vermischt. Einen solchen Prozeß haben wir als Vor-Erregungsprozeß benannt, und werden solche Sole als vorerregte oder vor-aktivierte Sole bezeichnen.

Die Tabellen XXI—XXIII zeigen, daß unter sonst völlig gleichen Bedingungen das linkszirkular polarisierte Licht wirksamer ist als das rechtszirkular polarisierte, vorausgesetzt, daß das Licht, in dem das Sol vor-erregt wurde, und das Licht, in dem die Reaktion durchgeführt wurde, im selben Polarisationszustand sind.

Photochemische Reduktion von Wolframsäuresol durch Glukose:

Tabelle XXI. Wolframat: 0,025 m; Glukose: 10 Proz.; p_H: 1,24; Temperatur: 29,5°; $\lambda = 366$ mμ; d (Dicke der Reaktionszelle): 0,5 cm.

$I_{abs.}$: Intensität der absorbierten Strahlung in erg/cm² · sec. ν = Quantenausbeute.

Sol vor-aktiviert in	Reaktion ausgeführt in	$I_{(abs.)}$ bei Durchführung der Reaktion	$K_0 \cdot 10^{10}$	ν
1. gewöhnlichem Licht einer Punkt-Quarz-Quecksilberlampe	gewöhnlichem Licht	146	1,17	1,29
2. do.	rechtszirkular polarisiertem Licht	113	0,95	1,38
3. do.	linkszirkular polarisiertem Licht	113	0,95	1,38
4. linkszirkular polarisiertem Licht	linkszirkular polarisiertem Licht	113	0,95	1,38
5. rechtszirkular polarisiertem Licht	rechtszirkular polarisiertem Licht	113	0,70	1,01

Photochemische Oxydation von Glukose durch Wasserstoffperoxyd im sauren Medium mit Wolframsäuresol als Photokatalysator:

Tabelle XXII.

Glukose: 0,025 m; Wolframat: 0,025 m; HCl: 0,08 n; Temperatur: 30°; H_2O_2: 0,015 m.

Sol vor-aktiviert in	Reaktion ausgeführt in	$I_{abs.}$	$K_{monomol.} \cdot 10^5$
a) linkszirkular polarisiertem Licht	linkszirkular polarisiertem Licht	480	4,49
b) rechtszirkular polarisiertem Licht	rechtszirkular polarisiertem Licht	480	3,38
c) gewöhnlichem Licht	rechtszirkular polarisiertem Licht	58	1,56
d) gewöhnlichem Licht	linkszirkular polarisiertem Licht	58	1,56

Photochemische Oxydation von Glukose durch Wasserstoffperoxyd im sauren Medium mit Vanadinsäuresol als Photokatalysator:

Tabelle XXIII.

Glukose: 0,05 m; Vanadat: 0,033 m; Essigsäure: 0,018 m; H_2O_2: 0,01 m; p_H: 5,0; λ: 366 mμ; Temperatur: 27°.

Sol vor-erregt in	Reaktion ausgeführt in	$I_{abs.}$ bei Durchführg. der Reaktion	$K_0 \cdot 10^{10}$
gewöhnlichem Licht	linkszirkular polarisiertem Licht	526	3,53
gewöhnlichem Licht	rechtszirkular polarisiertem Licht	526	3,45
linkszirkular polarisiertem Licht	linkszirkular polarisiertem Licht	526	3,39
rechtszirkular polarisiertem Licht	rechtszirkular polarisiertem Licht	526	2,37

Abschnitt B: In diesem Abschnitt geben wir die Ergebnisse wieder, die erhalten wurden, wenn das System nach dem Vermischen aller Reagenzien bestrahlt wurde. Wenn eine Induktionszeit vorlag, so wurden die Geschwindigkeiten nach Ablauf dieser Induktionszeit gemessen.

In Tabellen XXIVa, XXIVb, XXIVc und XXV bedeuten V_L und V_D die Geschwindigkeitskonstanten in links- und rechtszirkular polarisiertem Licht, I_L und I_D bedeuten die entsprechenden Intensitäten zweier von dem System absorbierten zirkular polarisierten Strahlungen.

Einige wichtige Schlußfolgerungen seien als Ergebnis dieser Untersuchungen über photochemische Aktivität der Sole gezogen.

Folgende Sole zeigten keinerlei zirkularen Dichroismus, wenn sie während des Aggregationsprozesses der konstituierenden Moleküle und Ionen zu Mizellen mit rechts- bzw. links-zirkularpolarisiertem Licht, das sie absorbieren können, bestrahlt wurden:

Molybdänsäure, Uransäure und Chromhydroxyd. Setzte man photoaktive Systeme, die diese Sole enthielten, rechts- oder linkszirkular polarisiertem Licht gleicher Intensität aus, so ergaben sich für chemische

Tabelle XXIVa. Allgemeine Beobachtung: $V_L > V_D$. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist direkt proportional der absorbierten Strahlungsintensität und wurde berechnet, nachdem die Induktionszeit (sofern vorhanden) vorüber war.

1. Lfde. Nr.	2. Wellenlänge, bei der d. Reaktion durchgef. wird	3. Sol	4. Reduktionsmittel	5. Oxydationsmittel	6. p_H d. Syst. bzw. HCl-Konz	7. Temperatur	8. $I_L = I_D$ in erg/cm² sec	9. $V_L \cdot 10^{10}$	10. $V_D \cdot 10^{10}$
1.	366 mμ	Wolframat 0,25 m	Glukose 5 Proz.	—	p_H: 1,95	29,5°	237	0,70	0,40
2.	366 mμ	Wolframat 0,25 m	Lävulose 5 Proz.	—	p_H: 1,94	30°	180	0,61	0,44
3.	366 mμ	Wolframat 0,25 m	Milchsäure 1,01 m	—	p_H: 1,18	30°	195	1,87	1,28
4.	366 mμ	Wolframat 0,25 m	Mandelsäure m/4	—	p_H: 1,43	30°	328	1,22	0,87
5.	366 mμ	Wolframat 0,05 m	Leuzin 0,666 Proz.	—	p_H: 1,33	29,5°	385	0,79	0,67
6.	366 mμ	Wolframat 0,05 m	Hypophosphit 0,12 m	—	p_H: 1,75	31°	192	1,54	1,34
7.	579 mμ mit λ/4-Platte	Chromwolframat 0,0265 m	Glukose 0,025 m	Wasserst.-peroxyd 0,0114 m	HCl 0,039 n	29,1°	1100	3,32	2,56
8.	do. mit Fresnel-Rhombus	Chromwolframat 0,0265 m	Glukose 0,025 m	Wasserst.-peroxyd 0,0096 m	HCl 0,04 n	30,5°	930	2,89	2,11

Tabelle XXIVb. Allgemeine Beobachtung: $V_L > V_D$. Die Reaktionsgeschwindigkeit dx/dt ist proportional der Quadratwurzel aus der absorbierten Strahlung und wurde bestimmt, nachdem die Induktionszeit (sofern vorhanden) vorüber war. Die Zahlen in Spalte 11 geben die Zeit in Minuten an, für die dx/dt nach Ablauf der Induktionszeit (sofern vorhanden) berechnet wurde. dx/dt gibt die Anzahl der Grammoleküle an, die in der Sekunde in der Einheitszelle umgesetzt werden. Die Dimension der Reaktionszelle war 1,8/1,8/0,5 cm.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9. $V_L \cdot 10^{10}$	10. $V_D \cdot 10^{10}$	11. min.
9.	366 mμ	Cerborat 0,0144 m	Glukose 2,5 Proz	—	—	30°	135	1,35	0,72	70
10.	366 mμ	Cerborat 0,0144 m	Lävulose 1,25 Proz.	—	—	25°	251	1,25	0,80	70
11.	366 mμ	Wolframat 0,025 m	Glukose 0,025 m	H_2O_2 0,02 m	HCl 0,08 n	30°	728	9,07	7,16	120
12.	366 mμ	Wolframat 0,025 m	HCHO 0,036 m	H_2O_2 0,02 m	HCl 0,0877 n	30°	158	1,43	1,11	120
13.	366 mμ	Wolframat 0,025 m	Lävulose 0,025 m	H_2O_2 0,02 m	HCl 0,078 n	30°	241	3,98	3,66	120
14.	366 mμ	do. in Gegenwart v. $FeCl_3$ m/2500	Glukose 0,025 m	H_2O_2 0,01 m	HCl 0,08 n	31°	360	7,96	6,69	120
15.	366 mμ	Vanadat 0,033 m	Glukose 0,05 m	H_2O_2 0,01 m	Essigsäure 0,018 m p_H: 5,0	27°	307	2,56	1,96	120

Tabelle XXIVc. Allgemeine Beobachtung: $V_L > V_D$. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist weder der absorbierten Strahlungsintensität noch deren Quadratwurzel proportional.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9. $V_L \cdot 10^{10}$	10. $V_D \cdot 10^{10}$
16.	366 mμ	Na-Vanadat $8{,}25 \cdot 10^{-4}$ m	Alkohol 10,4 m	—	p_H: 5,0 mit HCl	32°	560	0,90	0,58

Reaktionen immer Geschwindigkeitskonstanten von gleicher Größe.

Sole von Wolframsäure, Chromwolframat, Vanadinsäure und Cerborat verhalten sich verschieden. Sie zeigen keinen zirkularen Dichroismus, wenn sie während der Aggregation einer unpolarisierten Strahlung, die sie absorbieren können, ausgesetzt werden; wenn sie jedoch während der Aggregation rechts-

Tabelle XXV. Allgemeine Beobachtung: $V_L = V_D$. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Intensität der absorbierten Strahlung.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9. $V_L \cdot 10^{10}$	10. $V_D \cdot 10^{10}$
17.	366 mμ	Ammoniummolybdat 0,018 m	Glukose 10 Proz.	—	p_H:2,7	31°	76,8	0,52	0,51
18.	366 mμ	Ammoniummolybdat 0,018 m	Äthylalkohol 10,4 m	—	p_H:2,7	31°	109,8	0,18	0,17
19.	366 mμ	Ammoniummolybdat 0,018 m	Leuzin 1 Proz.	—	p_H:2,7	29,5°	433	1,18	1,16
20.	366 mμ	Uransäuresol 0,017 m	Na-Tartrat 0,333 m	—	—	30°	300	0,69	0,69
21.	579 mμ	Chromhydroxydsol 0,02105 m	Glukose 0,025 m	H_2O_2 0,0157 m	p_H:5,2	28°	229	5,26	5,25
22.	366 mμ	Ammoniummolybdat 0,05 m	Äthylalkohol 4,346 m	H_2O_2 0,022 m	p_H:2,7	31°	252,4	1,76	1,76

oder linkszirkular polarisiertem Licht ($\lambda = 366$ mμ) ausgesetzt werden, so zeigen sie zirkularen Dichroismus. Das sind auch dieselben Sole, die unter gewissen Bedingungen bei gleicher Intensität der entgegengesetzt polarisierten Strahlungen verschiedene Geschwindigkeiten zeigen, wenn sie Bestandteil eines photoaktiven Systems darstellen. Die lichtempfindlichen Mizellen können gebildet werden:

a) in der Reaktionsmischung, die die solbildenden Bestandteile enthält, durch Lichtabsorption während der langen Induktionszeit, oder

b) in dem reinen Sol durch langes Belichten mit derselben Strahlung.

Die vor-aktivierten Sole, die in letzterem Fall erhalten werden, zeigen keinerlei Induktionszeit, wenn sie Bestandteil eines reagierenden photochemischen Systems sind. Wenn das System während der Induktionszeit oder während der Vor-aktivierung unpolarisiertem Licht und dann während der chemischen Reaktion rechts- oder linkszirkular polarisiertem Licht ausgesetzt wird, so zeigt es keine differierenden Reaktionsgeschwindigkeiten. Wenn aber das System während der Induktionszeit oder während der Vor-aktivierung rechts- oder linkszirkular polarisiertem Licht ausgesetzt und dann die Reaktion in demselben zirkular polarisierten Licht durchgeführt wird, so wird beobachtet, daß die Geschwindigkeiten für linkszirkular polarisiertes Licht größer sind als die für rechtszirkular polarisiertes. Von den Solsystemen, die diesen verschiedenartigen Effekt zeigen, weiß man, daß sie mikrokristalline Struktur haben. Es ist wahrscheinlich, daß zirkular polarisiertes Licht während des Bildungsvorganges dieser mikrokristallinen, photoaktiven Aggregate einen richtenden Einfluß ausübt und eine anisotrope Gitterstruktur hervorruft. Diese Anisotropie äußert sich als zirkularer Dichroismus und bewirkt bei photochemischen Reaktionen unter dem Einfluß zirkular polarisierten Lichtes eine Verschiedenheit der Reaktionsgeschwindigkeiten. Wenn bei der Bildung der photoaktiven Aggregate unpolarisiertes Licht verwendet wird, so ist weder zirkularer Dichroismus noch eine Verschiedenheit der Reaktionsgeschwindigkeiten zu beobachten, was darauf hinweist, daß die unter solchen Bedingungen gebildeten mikrokristallinen Gebilde isotrop sind. Die in dem letzten Abschnitt dieser Arbeit wiedergegebenen Ergebnisse sind vorläufiger Natur, wir hielten sie aber für wichtig genug, um ihre Veröffentlichung auf dieser Stufe zu rechtfertigen.

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten, Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Berthier, P., **Die Wirkung der Elektrolyte auf die Oberflächenspannung von Saponinlösungen.** (C. R. Acad. Sci. **206**, 1760, 1938.)

Die Oberflächenaktivität des Saponins wird durch die Gegenwart von Elektrolyten gesteigert. Die Wirkung der Kationen fällt mit steigernder Valenz und ist besonders ausgeprägt beim Wasserstoffion. Der Einfluß der Anionen nimmt mit der Wertigkeit zu. Die mit Bildung kolloider Hydroxyde einhergehende Hydrolyse gewisser Schwermetallsalze kann durch adsorptive Bindung von Saponin Komplikationen verursachen. P. M.

Trillat, J.-J., und P. Nardin, **Über den Einfluß der Temperatur auf die Grenzflächenspannung des Systems Rizinusöl—Wasser.** (C. R. Acad. Sci. **207**, 291, 1938.)

Während die dynamische Grenzflächenspannung an der Grenzfläche Rizinusöl—Wasser sich praktisch von der Temperatur (zwischen 10 und 80°) unabhängig zeigt, ist die statische Spannung nur oberhalb ungefähr 45° konstant und mit der dynamischen identisch; unterhalb 45° fällt sie mit der Temperatur ab. Deutung: Die relativ langsam erfolgende Anordnung der Rizinoleidmoleküle an der Grenzfläche Öl—Wasser kommt um so vollständiger zur Ausbildung, je niedriger die Temperatur des Systems ist. Steigt die Tem-

peratur, so wird sie durch die Wärmebewegung der Moleküle mehr und mehr beeinträchtigt und oberhalb 45° überhaupt völlig verhindert. P. M.

Bangert, F., **Chemische Bemerkung zur deutschen Volksgasmaske.** (Angew. Chem. **51**, 209, 1938.)

Da die Aktivkohleteilchen in ein faseriges Material eingebettet sind, können sehr kleine Körner von 0,2—1 mm ⌀ verwendet werden, was eine höhere praktisch verwertbare Adsorptionsgeschwindigkeit bedingt. Pr.

Kargin, W. A., und G. W. Klinowitzkaja, **Austauschadsorption der Ionen auf kolloidem Eisenhydroxyd.** (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **11**, 467, 1938.)

Es wird der Austausch von Cl' gegen SO_4'' bei der Koagulation mit Na_2SO_4 untersucht. Zur Veränderung des p_H-Wertes wurde die Koagulation außer mit reinem Na_2SO_4 auch mit Gemischen von Na_2SO_4 mit NaOH und H_2SO_4 vorgenommen. Resultate: mit wachsendem p_H steigt die Adsorption von SO_4'', während für die Verdrängung der Cl' die umgekehrte Abhängigkeit gilt. H.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Besse, L., **Experimentale Untersuchung des Falles planer Teilchen in viskösem Medium.** (C. R. Acad. Sci. **206**, 1745, 1938.)

Es ist nicht möglich, mittels der Stokes'schen Formel oder ihrer Modifikationen die Dimensionen nichtkugeliger Teilchen auch nur annäherungsweise aus ihrer Fallgeschwindigkeit in viskösem Medium zu berechnen. Für den Spezialfall von in destilliertem Wasser fallenden Glimmerschieferscheibchen leitet Verf. eine Formel ab, die die betreffende Beziehung gut wiedergibt. P. M.

III. Kolloidforschung.

Djatschenko, P., und T. Wolfson, **Untersuchung über die kolloiden Eigenschaften der Tusche.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **3**, 767, 1937.)

Es wird die Rubinzahl und Viskosität von Schellack und Kaseinlösungen in $Na_2Bo_4O_7$ und NH_3 bestimmt. Für Kasein beträgt die Rubinzahl 0,004 bis 0,006, für Schellack 0,005—0,010, je nach dem Reinheitsgrad und dem Lösungsmittel. Die stabilisierende Fähigkeit des Kaseins ist bei gleicher Konzentration bzw. gleicher Viskosität für Gasruß 10- bzw. 2,5mal so groß als die stabilisierende Fähigkeit des Schellacks. H.

Tarejew, B. M., und W. A. Baew, **Die elektrokinetischen Erscheinungen in Dielektriken. III. Die Leitfähigkeit der Kolloidsysteme bei verschiedenen Konzentrationen, Temperaturen und Dispersitätsgraden.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **3**, 771, 1937.)

Für die elektrische Leitfähigkeit γ eines dispersen Systems leiten Verff., unter der Voraussetzung, daß das Dispersionsmittel nicht leitet, die Formel

$$\gamma = \psi \zeta^2 \varepsilon^2 / 8\,\pi^2 r^2 \eta$$

ab. ψ Volumskonzentration, ζ elektrokinetisches Potential, r Radius der Teilchen, η Viskosität der Suspension. Setzt man für η die Formel von Becker $\eta = \eta_0 (1 + a\psi)^b$ ein (a und b–Konstante), so erhält man $\gamma = K\psi/(1 + a\psi)^b$. Daraus ergibt sich die maximale Leitfähigkeit γ_{max},

$$\gamma_{max} = \frac{\zeta^2 \varepsilon^2}{8\,\pi^2 r^2 \eta_0 a (b-1) \left(\left(1 + \frac{a}{b-1}\right)^b\right)}.$$

Für die Abhängigkeit von γ von Temperatur und Konzentration erhält man die Gleichung

$$\gamma = K\psi e^{-CT}/(1 + a\psi)^b.$$

T Temperatur, C Konstante. Die Gleichungen wurden experimentell an einem Lack und Bitumenemulsionen in Toluol nachgeprüft. Die experimentellen Resultate stimmen mit den theoretischen gut überein. H.

Fridman, Ja., und M. Barwinok, **Zur Elektrostatik der Kolloide.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **3**, 777, 1937.)

Ausgehend von der Stern'schen Gleichung für das elektrokinetische Potential ζ leiten Verff. für ζ die Beziehung $\zeta = K/(b + c)$ ab. Zur Nachprüfung dieser Gleichung wurde der Einfluß von KNO_3, $Ba(NO_3)_2$, KCl, $BaCl_2$, $Hg(NO_3)_2$, $HgCl_2$ und $FeCl_3$ auf das ζ von Ag-Solen untersucht. Für KNO_3, $Ba(NO_3)_2$ stimmen die experimentell bestimmten ζ—C-Konzentrationskurven gut mit den berechneten überein. Für die anderen Elektrolyte ist wegen der chemischen Wechselwirkung keine Übereinstimmung vorhanden. H.

Preiss, J. M., **Altern von Solen. II. Die chemische Zusammensetzung der kolloiden Phase in Quecksilber-Azetamidsolen.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **3**, 795, 1937.)

$Ca(NO_3)_2$-, $Pb(NO_3)_2$-, $Cu(NO_3)_2$-, $Hg(NO_3)_2$- und $Th(NO_3)_4$-Lösungen fällen aus Hg-Azetamidsolen einen Niederschlag von der Zusammensetzung

$$CH_3—CONH—Hg—OH,$$

der noch etwas Hg-Azetamid eingeschlossen enthält. H.

Verwey, E. J. W., und J. H. de Boer, **Dilatanz.** (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **57**, 383, 1938.)

Das Phänomen der Dilatanz wurde von O. Reynolds 1885 entdeckt (Nature **33**, 429, 1886). Ist ein bewegliches System etwa gleichgroßer Kugeln von einer dehnbaren Hülle umgeben, so muß jede Verlagerung aus dem Zustande der dichtesten Kugelpackung heraus eine Vergrößerung der freien Volumina zwischen den starren Kugeln bedeuten. Reynolds bewies dies an zahlreichen Versuchen mit Flintenschrot in einer Fußballhülle aus Kautschuk. Dasselbe beobachtet man beim Gehen auf dem nassen Sand am Meeresstrand bei Ebbe: Tritt man auf den nassen Sand, so gibt dieser unter Dilatanz nach und saugt Wasser aus der Nachbarschaft herein, so daß der Fußstapfen sich mit Wasser füllt.

Weiter haben die holländischen Forscher Freundlich's Arbeiten über Thixotropie angeführt. Die Dilatanz ist das Gegenstück zur Thixotropie. Bei sanftem Druck verhält sich ein dilatantes System wie eine Flüssigkeit und fließt. Plötzlichem heftigen Druck setzt das System großen Widerstand entgegen, es wird steif und benimmt sich erst bei Nachlassen des Druckes wieder wie eine einheitliche flüssige Suspension.

Die Autoren benützten als neues Modell für Dilatanzversuche etwa gleich große Mikrokügelchen von „Karbonyleisen" zusammen mit einer nichtpolaren Flüssigkeit. 100 g Eisenpulver + 18 ccm CCl_4 ergeben

eine leicht formbare steife Paste. Setzt man nun 0,05 g Ölsäure zu, gerade genug, um die Eisenkügelchen mit einer monomolekularen heteropolaren Schicht zu bedecken, so lagert sich die Suspension in einen Zustand noch dichterer Packung zusammen, während die überschüssig gewordene homopolare Flüssigkeit als zweite freie Phase sich über der dicht gewordenen Suspension abscheidet (in unserem Beispiel etwa 4 ccm). Die untere Suspension zeigt sämtliche Erscheinungen der Dilatanz.

Entsprechende Versuche: das Flüssigwerden einer steifen Paste durch Ölsäurezusatz und die Umlagerungsvorgänge, die zu dilatanten Systemen führen, lassen sich an zahlreichen anderen Modellen zeigen. Die überstehende Phase wurde durch Verdampfen entfernt. Das Phänomen der Verflüssigung einer Paste durch Ölsäurezusatz und dadurch bedingter Dilatanz hängt nun vorwiegend von der chemischen Natur der festen Phase ab. Am deutlichsten ist sie, gegenüber nichtpolaren Flüssigkeiten, bei Metallpulvern oder stark polaren festen Stoffen, z. B. gewissen Sorten Glaspulver. Bei Talkum und Quarz tritt die Erscheinung nicht auf.

Die Ölsäureschicht im Modellsystem Eisen—CCl_4 oder Eisen—C_6H_{14} verdrängt die vorher durch van der Waals-London'sche Anziehung sperrig gebundenen Teile der homopolaren Flüssigkeit. Diese Kräfte sind in Gegenwart orientierter Moleküle nur mehr sehr schwach und gestatten eine leichte Verschiebung der festen Teile gegeneinander trotz dichterer Packung.

Körper wie Quarz und Talkum zeigen ein ähnliches Verhalten in wässeriger Suspension (bei Zusatz geeigneter Elektrolyte, Ref.). Die elektrische Doppelschicht hindert jetzt das Zusammenbacken der Teilchen, d. h. ein Ausflocken und ergibt eine dichte Packung, d. h. geringes Sedimentvolumen.

Starke örtlich beschränkte Spannungen stören das System. Nachbarteilchen berühren einander, können nicht mehr gleiten, es muß wieder Flüssigkeit aus der Nachbarschaft herangezogen oder die Spannung muß beseitigt werden, damit das System wieder flüssig wird.

In diesem Fall der Dilatanz scheint der Parallelismus zwischen der monomolekularen oberflächenaktiven Ölsäureschicht und der elektrischen Doppelschicht weiter zu gehen, als es üblicherweise bei kolloidchemischen Erscheinungen der Fall ist. Pr.

Ipatieff, V. N., und B. B. Corson, **Olefin-Hydrierung. Selektive Hydrierung durch einen Nickelkatalysator in Gegenwart von Aromaten.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **30**, 1039, 1938.)

Olefine wie Amylen, Diisobuten und Oktadezen wurden durch einen Nickelkatalysator in Gegenwart von Aromaten wie Benzol, Toluol und Xylol selektiv hydriert, und zwar in diskontinuierlicher Arbeitsweise bei erhöhtem Druck und in kontinuierlicher Arbeitsweise bei atmosphärischem Druck. Pr.

Komarewski, V. I., und N. Balai, **Die Dehydropolymerisation von Äthylen.** (Ind. Engng. Chem. Ind. Ed. **30**, 1051, 1938.)

Äthylen wird in Gegenwart eines Polymerisationskatalysators (H_3PO_4) und eines Wasserstoff abspaltenden Katalysators behandelt. Es findet eine unmittelbare konjugierte Polymerisation unter verstärkter Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe statt. Bei der thermischen Polymerisation ohne Polymerisationskatalysator aber in Gegenwart eines Wasserstoff abspaltenden Katalysators (Ni) bilden sich aromatische Kohlenwasserstoffe. Man kann beide Reaktionen als „Dehydropolymerisationen" bezeichnen. Diese Daten bestätigen die Theorie von Ipatieff und Pines (ebenda **27**, 1364, 1935; **28**, 684, 1936). Pr.

Burke, R. E., **Polymerisation.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **30**, 1054, 1938.)

Übersicht über die derzeitigen Theorien. Pr.

Kearby, K., S. S. Kistler und S. Swann jr., **Aerogel-Katalysatoren. Die Überführung von Alkoholen in Amine.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **30**, 1082, 1938.)

Die Führung der Reaktion Alkohole + NH_3 → Amine in der Dampfphase gelingt am besten mit einem gemischten Aerogel von Aluminiumoxyd und Chromoxyd. Pr.

Thieme, E., **Über die Einwirkung von Ultraschallwellen auf Lösungen hochpolymerer Substanzen.** (Physik. Z. **39**, 384, 1938.)

Für die depolymerisierende Wirkung der Ultraschallwellen (USW) ist nach Szalay folgende Beziehung wichtig: Nach dem Äquipartitionsprinzip der kinetischen Gastheorie ist die mittlere Energie eines Moleküls des Lösungsmittels gleich der eines kolloiden Teilchens. Letzteres hat darum wegen seiner sehr viel größeren Masse eine viel kleinere Geschwindigkeit. Bei der Einwirkung von USW werden aber den Molekülen des Lösungsmittels und den kolloiden Teilchen einheitlich gleiche Geschwindigkeiten, letzteren also sehr viel größere Energien mitgeteilt und damit die Depolymerisation begünstigt.

Verf. berichtet über Versuche an Gelatine, Agar-Agar und Gummiarabikum zur Prüfung der aus dieser Vorstellung zu folgernden Gesetzmäßigkeiten. Gemessen wird die Viskositätsabnahme wässeriger Lösungen bei Einwirkung von USW. Die Ergebnisse bestätigen die genannte Vorstellung, vor allem die Konsequenz, daß der Stoff höchsten Molekulargewichts (Gummiarabikum) den stärksten Effekt zeigen muß. H. Schfr.

Isemura, T., **Über die Silberchromat-Bänder in Kieselsäure-Gel.** (Bull. chem. Soc. Japan **13**, 489, 1938.)

Da sich solche herstellen lassen (wie auch Hatschek 1926 gezeigt hatte), kann die Theorie von Dhar (Kolloid-Z. **37**, 89, 1925) nicht richtig sein. Denn dieses Gel vermag Silberchromat nicht zu peptisieren. Mikroaufnahmen der einzelnen Lagen zeigen, daß sie aus getrennten Kriställchen aufgebaut sind. Deshalb kann auch die Membran-Theorie nicht richtig sein. R. E. Lg.

Isemura, F., **Über die Kalziumphosphat-Bänderung im Kieselsäure-Gel.** (Bull. chem. Soc. Japan **13**, 493, 1938.)

Diese rhythmische Fällung zeigte sich sowohl dann, wenn zu dem Ca-Salz im Gel Dinatriumphosphat eindiffundierte, wie auch bei der umgekehrten Anordnung. Trinatriumphosphat ist weniger brauchbar, da es das SiO_2-Gel auflöst. R. E. Lg.

Passynski, A., **Kompressibilität und Solvatation von Elektrolytlösungen.** (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **11**, 606, 1938.)

Verf. arbeitet eine Theorie zur Bestimmung der Solvatation von Elektrolyten aus der Kompressibilität ihrer Lösungen aus, die sich auf die theoretischen Arbeiten von Debye und die experimentellen Arbeiten

von Bridgeman gründet. Die Kompressibilität wird mittels der Messung der Geschwindigkeit der Ausbreitung von Ultraschallwellen in der Elektrolytlösung berechnet. Aus den Versuchsresultaten folgt, daß die Änderung der Kompressibilität von Elektrolytlösungen proportional der Anzahl der Ionen in der Lösung und der 1,5fachen Potenz ihrer Ladung ist, aber wenig vom Radius der Ionen abhängt. H.

Sawerina, J. D., **Sorptionseigenschaften und Charakter der Porosität von aktiven aus Zucker nach der Methode der anorganischen Zusätze erhaltenen Kohlen.** (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **11**, 627, 1938.)

Verf. untersucht die Sorptionseigenschaften von Aktivkohlen, die durch thermische Zersetzung eines Gemisches von Zucker und verschiedenen anorganischen Salzen erhalten worden waren. Die größte aktivierende Wirkung zeigen $ZnCl_2$, $ZnBr_2$ und ZnJ_2. Vergrößert man das Verhältnis des Zuckers zum $ZnCl_2$, so ändern sich die Sorptionseigenschaften und die Porosität der Kohle in charakteristischer Weise, die der Aktivierung anderer Kohlen vollkommen analog ist. Daraus folgt, daß diese Erscheinung von der anfänglichen Porosität des verwendeten organischen Materials unabhängig ist. H.

Gapon, J. N., **Adsorption organischer Säuren durch Silikagel.** (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **11**, 651, 1938.)

Die adsorbierte Menge a läßt sich nach der Gleichung

$$a = \frac{11{,}3}{m+1} \cdot \frac{c^{1/3}}{c^{1/3} + 0{,}031\,(1{,}3)^{m-1}}$$

berechnen. c Konzentration, m Anzahl der C-Atome der organischen Säure. H.

Glikman, S. A., **Pektinhydrosole und Organosole der Zelluloseester.** (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **11**, 678, 1938.)

Auf Grund der Untersuchungen der Abhängigkeit der Viskosität und Verfestigungstemperatur von Pektinsolen von der Konzentration, Zusatz verschiedener organischer Flüssigkeiten und verschiedener Elektrolyte kommt Verf. zu dem Schluß, daß zwischen den Eigenschaften der Hydrosole des Pektins und den Eigenschaften der Organosole der Zelluloseester eine tiefgehende Analogie besteht. Die Eigenschaften der Pektinsole können ebenso wie die Eigenschaften der Zelluloseestersole durch die Veränderung des Assoziationsgrades der Solteilchen mit der Konzentration und dem Verhältnis zwischen der Verkettungskraft der Teilchen untereinander und den Anziehungskräften zu den verschiedenen Komponenten des Lösungsmittels erklärt werden. Für das Pektin und 2 Arten von Solen charakteristisch: 1. wenn die Adhäsionskräfte überwiegen, nichtalternde und umkehrbare Sole und 2. bei Überwiegen der Kohäsionskräfte Gele mit der Tendenz zur Synärese. H.

Rabinerson, A. J., und M. W. Filippow, **Emission von kurzen ultravioletten Strahlen beim Strukturbildungsprozeß.** (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **11**, 688, 1938.)

Bei der Koagulation von $Fe(OH)_3$, V_2O_5 und Na-Oleat-Solen mit Elektrolyten $(SO_4(NH_4)_2$, Na_2SO_4, KCl, NaCl) konnte die Emission kurzer ultravioletter Strahlen festgestellt werden. Als Detektoren verwendeten Verff. einen Geiger-Müller-Zähler und Hefezellen. Bei der Koagulation von As_2S_3-Solen konnte eine Ausstrahlung nicht festgestellt werden. H.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Norton, F. H., und S. Speil, **Die Messung der Teilchengrößen von Ton.** (J. Amer. Ceram. Soc. **21**, 89, 1938.)

Eine einfache neue Methode zur Teilchengrößenmessung bis herab zu 0,05 μ besteht in dem Ausschwingen der Suspension in einer langarmigen Zentrifuge. Bei Teilchen bis herab zu 1 μ stimmen die Ergebnisse mit denjenigen aus der üblichen Sedimentationsmethodik gut überein. (Feinere Teilchen lassen sich nach diesem älteren Verfahren nicht mehr mit Sicherheit ausmessen.) Pr.

Weber jr., M., und K. F. Moran, **Eine genaue Methode für Siebanalysen.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **10**, 180, 1938.)

Selbst solche Siebe, die den A.S.T.M.-Vorschriften genügen, zeigen gewisse Fehler bezüglich der lichten Weiten zwischen den Drähten. Ein Verfahren zur mikroskopischen Untersuchung der Siebe zur Feststellung der Fehlergrenzen wird mitgeteilt. Pr.

Bouyoucos, G. J., **Wasserverdampfung durch brennenden Alkohol als ein schnelles Mittel zur Wassergehaltsbestimmung in Böden und in Formsanden.** (Bull. Amer. Ceram. Soc. **17**, 203, 1938.)

Diese Schnellwasserbestimmung in einem besonderen beschriebenen Apparat wird dadurch möglich, daß Alkohol mit bis zu 45 Proz. Wassergehalt brennbar ist. Einer partiellen Verdrängung des Wassers durch Alkohol folgt das Abbrennen des verbleibenden Alkohols bei Temperaturen in den Bodenproben zwischen 120 und 150°. Bei einem Gehalt an organischen Stoffen von < 11 Proz. tritt keine nennenswerte Minderung derselben ein. Je nach der Kornfeinheit der Proben dauert eine Analyse zwischen 5 und 35 Minuten. Pr.

Carey, W. F., und C. J. Stairmand, **Analyse der Teilchengröße durch Photographie der Sedimentation.** (Ind. Chemist **14**, 141, 1938.)

Eine Zelle mit vertikalen Scheidewänden und planparallelen Glaswänden trägt unten eine verschließbare Druckluftzufuhr. Die Suspension muß so verdünnt sein, daß — um Konvektion zu vermeiden — die einzelnen Teilchen mindestens 20 Teilchendurchmesser Abstand voneinander haben. Füllt man eine gute Durchschnittsprobe der betreffenden Suspension ein und öffnet die Klappe, so wirbelt die Luft gleichmäßig alles auf. Man stellt die Klappe schnell ab und photographiert nun in folgender Art: Zunächst mehrere Male mit 1 bis 2 Sek. Belichtungszeit, um die Teilchen von 40—100 μ zu erfassen, einmal oder öfter 5 bis 10 Sek. für die Teilchen von 10—40 μ, ein einziges Mal 20 bis 30 Sek. für die Teilchen < 10 μ. Die Teilchen zeichnen sich auf der Platte als vertikale Striche ab. Die optische Vorrichtung ist so getroffen, daß in jeder Sekunde das Licht während $^1/_4$ Sek. abgeblendet wird, weil man infolge der Unterbrechungen die einzelnen Striche der fallenden Teilchen besser verfolgen können soll. Nach dem Stokes'schen Gesetz kann man die Teilchendurchmesser errechnen und auch den Gehalt der Suspension an den verschiedenen Teilchengrößen

ermitteln. Man beobachtet bei diesem Verfahren wirkliche freie Fallzeiten. Vergleiche mit den bisher üblichen Verfahren (Schlämmen, Sedimentieren, Absieben) zeigten befriedigende Übereinstimmung, aber das neue Verfahren soll viele Fehlerquellen der anderen vermeiden. Pr.

v. Borries, B., und E. Ruska, **Vorläufige Mitteilung über Fortschritte im Bau und in der Leistung des Übermikroskops.** (Wiss. Veröff. Siemens-Konz. **17**, 99, 1938.)

Die vorläufige Mitteilung gibt einen Überblick über die 1937 wiederaufgenommenen Arbeiten am magnetischen Elektronenmikroskop. Gegenüber den 1932/33 angegebenen Konstruktionen zeichnet sich das neue Instrument durch wesentliche Verbesserungen, insbesondere Vereinfachung der Mikroskopiertechnik und Erhöhung der Vergrößerungsleistung aus. Die Gesamtvergrößerung beträgt bei einer Elektronenstrahlspannung von 80 KV etwa 30000 linear, das Auflösungsvermögen mindestens 10 mμ. Die große Überlegenheit des Elektronenmikroskops dem gewöhnlichen Lichtmikroskop gegenüber belegen einige Vergleichsaufnahmen, die insbesondere für den Kolloidforscher von größtem Interesse sein dürften. Da die Aufnahmen weder nach Vergrößerung noch nach Auflösungsvermögen Grenzleistungen darstellen, kommt dem Übermikroskop bei der Erforschung des Feinaufbaus der Materie eine besondere, in ihrer Tragweite noch nicht zu überblickende Bedeutung zu. Adolf Krebs.

v. Borries, B., E. Ruska und H. Ruska, **Übermikroskopische Bakterienaufnahmen.** (Wiss. Veröff. Siemens-Konz. **17**, 107, 1938.)

Mit Hilfe des neuen Übermikroskopes werden verschiedene Bakterien bei bis zu 21000facher elektronenoptischer Vergrößerung untersucht. Als Objektträger dienen Kollodiumfolien von 20 mμ Dicke, auf die die Bakterien aus einer Aufschwemmung in Wasser noch lebend aufgebracht werden. Untersucht werden verschiedene Streptokokken, ein Staphylokokkus, ein Enterokokkus, Kolibakterien und Pseudodiphtheriebazillen. Die Aufnahmen zeigen interessante, teilweise überraschende Einzelheiten. So zeigen z. B. die Kolibakterien, deren Größe schon lange ultravisibel ist, eine überraschende Mannigfaltigkeit der Form, der Dichte und der Innenstruktur. Neben den Bakterien sind auf den Aufnahmen fernerhin verschiedenartige Gebilde zu sehen, deren Größe unterhalb den Dimensionen von Viren und Bakteriophagen liegt und die evtl. als geformte Stoffwechselprodukte angesehen werden können. Den weiteren Ergebnissen der Anwendung des Übermikroskops auf medizinisch-biologische Fragen darf man mit großem Interesse entgegensehen. Adolf Krebs.

VI. Biochemie und Medizin.

Luyet, B. J., **Die Vitrifikation organischer Kolloide und des Protoplasmas.** (Biodynamica **1937**, Nr. 29.)

Der glasige Zustand von 10 bis 63 proz. Gelatinegelen, frischem Hühnereiweiß und Liguster-Blättern wird durch Eintauchen in flüssige Luft erzielt und besteht im Ausbleiben der Kristallisation unterhalb der bei jenem Vorgang charakteristischen Temperaturzone. Zunehmende Geschwindigkeit der Wasserkristallisation (-vereisung) in nur 10 proz. Gelatine dürfte die Ursache für die Schwierigkeit der Überführung in den glasigen Zustand sein. (Notwendigkeit der Revision mancher früherer Ansichten über „gebundenes Wasser".) —r.

Luyet, B. J., und P. M. Gehenio, **Der doppelte Gefrierpunkt lebender Gewebe.** (Biodynamica **1937**, Nr. 30.)

Lebende Pflanzengewebe, besonders im wasserdurchtränkten Zustande, lassen sich bei Abkühlung bis unter den ersten Gefrierpunkt am Leben erhalten und ergeben bei weiterer Abkühlung einen zweiten (N. A. Maximow, T. M. Zacharowa, H. Walter, O. Weismann). Der erste wird erhöht durch Wasserdurchtränkung, aber nicht erniedrigt durch erhöhte Abkühlungsgeschwindigkeit, die die Zone des andern in hohem Grade beeinflußt. Zur Erklärung der Gefrierkurven lebender Gewebe wird ein 4facher Zustand des Wassers angenommen (interzellulares und intrazellulares Lösungswasser, erst durch Exosmose vom Protoplasma abgegebenes und „gebundenes" Wasser) und werden verschiedene Annahmen über die Entstehung des zweiten Gefrierpunktes diskutiert; die Versuche stützen am besten die Auffassung, daß er auf dem Gefrieren interzellulärer Flüssigkeit beruhe.

Rugi, U., **Zur Charakteristik einer für die Physiologie der Zellstreckung wichtigen Intermizellarsubstanz pflanzlicher Membranen.** (Biochem. Z. **295**, 29, 1937.)

Der hier untersuchte Quellkörper in der Intermizellarsubstanz streckungsfähiger Zellen entspricht den Zelluloseschleimen und Pektinen, also kettenförmigen polymerisierten Hexosen und Hexonsäuren und enthält an d-Galaktose gekuppelte CO_2H-Gruppen; mit Überwiegen von Pentosen sinkt die Reaktionsfähigkeit gegen Wuchsstoffe. Weiter werden Bildung und Färbungsreaktionen in saurem alkalischem und neutralem Bade untersucht, wobei sich unter Vergleich wachsender mit anderen Zellwänden die relative Abnahme des Quellkörpers mit dem Alter der Wände ergibt, die auch aus der abnehmenden Reaktionsfähigkeit gegen Wuchsstoffe erschlossen werden kann. —r.

Rosenmann, M., **Über den Einfluß der Vitamine auf die Fibrinolyse und Blutgerinnung. VII.** (Biochem. Z. **296**, 186, 1938.)

Die durch $CaCl_2$-Zusatz zu Pferdeoxalatplasma ausgelöste Gerinnung wird von den zur Untersuchung herangezogenen Vitaminen A, B_1, B_2, C und D nur durch die Vitamine B_2 und C geringfügig beschleunigt. Vitamin D wirkt nur in äußerst geringem Maße gerinnungsbeschleunigend. Untersuchungen an künstlichen Gerinnungssystemen aus Fibrinogen, Thrombokinase ergeben, daß keines der Vitamine einen der Gerinnungsfaktoren zu ersetzen vermag. Auf die Fibrinloyse wirken die Vitamine nicht fördernd, wohl aber kann bei Vitamin B_2 ein deutlich hemmender Einfluß sowohl auf die Fibrinolyse in Gegenwart von Thrombolysin wie auf die Autolyse des Fibrins in 1 proz. Fluornatrium ohne Thrombolysin festgestellt werden. Die B_2-Hemmung nimmt mit steigenden Vitaminmengen zu und ist innerhalb eines p_H-Bereiches von 6—9 nicht abhängig von der Wasserstoffionenkonzentration. Sch.

Dyckerhoff, H., R. Steiner und H. Miehler, **Über die Gerinnung des Blutes. III. Mitteilung: Die Funktionen des Kalziums.** (Biochem. Z. **297**, 1, 1938.)

Die Autoren versuchen der Frage näher zu kom-

men, welche Rolle das Kalzium bei der Thrombinbildung spielt. Sie weisen auf den scheinbaren Widerspruch hin, der zwischen der Feststellung Norbös (Skand. Arch. Physiol. **75**, Suppl. 11), daß die Kalziumschwelle, unter der ein Plasma ohne Thrombinzusatz nicht mehr gerinnt, 1 mg-Proz. beträgt, und anderseits der Beobachtung von Weitnauer und Wöhlisch (Biochem. Z. **288**, 137, 1936) besteht, nach der entkalkte Plasmen, Seren oder Thrombinlösungen beim Vermischen noch gut zu gerinnen vermögen. Es wird jedoch gefunden, daß die nach Weitnauer und Wöhlisch entkalkten Gerinnungssysteme noch 0,1 bis 0,15 mg-Proz. Ca enthalten, woraus hervorgeht, daß der Ca-Bedarf des fertig gebildeten Thrombins geringer ist als der zur Aktivierung des im Plasma vorhandenen Fermentsystems erforderliche. Auch der Befund Mellanby's (Proc. Roy. Soc. London **107**), daß durch Änderung der Wasserstoffionenkonzentration Prothrombin mit weniger als 1 mg-Proz. Ca in Thrombin überführt werden kann, spricht dafür, daß die zur Auslösung der Gerinnung notwendige Mindestmenge Ca vom jeweiligen Zustand des Gerinnungssystems abhängt.

Es wird nun vermutet, daß der Kalkbedarf nicht durch die vorhandene Prothrombin-Thrombokinase- oder Thrombinkonzentration bedingt wird und daß somit das Kalzium nicht zu den eigentlichen Gerinnungsfaktoren zu rechnen ist. Die angestellten Versuche deuten darauf hin, daß das Ca im Plasma mit Stoffen reagiert, die selbst nicht am Gerinnungsvorgang teilnehmen, diesen aber zu hemmen vermögen.

Bei langdauernder Dialyse entkalkter und nicht entkalkter $MgSO_4$- und Oxalatplasmen scheinen sich derartige Hemmungsstoffe zu bilden, denn auf Zusatz gleicher Thrombinmengen nimmt mit fortschreitender Dialysierzeit die Gerinnungszeit zu. Auf Zusatz von Kalzium kann jedoch leicht die ursprüngliche Gerinnungszeit wiedererhalten werden. Dieselbe aktivierende Wirkung kann auch durch Strontium erreicht werden. Ferner rufen Barium und Magnesium in Plasmen die nach langdauernder Dialyse auf Thrombinzusatz hin nur langsam gerinnen, eine Beschleunigung der Gerinnung hervor. Der durch Erdalkaliionen ausschaltbare Hemmungskörper kann, wie aus weiteren Versuchen hervorgeht, durch Azetonfällung entfernt werden. Läßt man nämlich Rinderserum auf verdünnte $MgSO_4$-Plasmen einwirken, so findet man bei Zugabe von Ca die Gerinnungszeit verkürzt. Wird jedoch das Serum mit Azeton ausgefällt, und als Trockenpräparat dem Plasma zugefügt, so bleiben die Gerinnungsfermente erhalten, eine Aktivierung durch Ca ist nun aber nicht mehr möglich. Sch.

Bungenberg de Jong, H. G., und J. G. Wakkie, **Umladung und Flockung negativer Biokolloide mit Alkaloidsalzen. I.** (Biochem. Z. **297**, 70, 1938.)

Zur Ermittlung der Umladungswerte des alkohollöslichen Sojabohnenphosphatids durch Alkaloidsalze werden SiO_2-Teilchen den Phosphatid-Alkaloidgemischen zugefügt und deren Wanderungsgeschwindigkeit bzw. -richtung elektrophoretisch gemessen. Aus den unter dem Einfluß steigender Konzentrationen der Alkaloidsalze auftretenden Änderungen der Elektrophoresegeschwindigkeit werden die Umladungskonzentrationen auf graphischem Wege durch Interpolation ermittelt.

Wie sich zeigt, nimmt bei den Chloriden, Nitraten und Sulfaten die Umladungskonzentration in der Reihenfolge Chinin < Strychnin < Spartein < Guanidin zu. Bei den Alkaloiden mit geringen Umladungskonzentrationen wie Chinin und Strychnin werden bei Chlorid und Nitrat dieselben Umladungskonzentrationen gefunden. Ist die Umladungskonzentration größer (Guanidin), so lädt das Nitrat etwas schwerer um als das Chlorid. Die Sulfate laden sich dagegen bei hohen Umladungskonzentrationen wesentlich schwerer um als die Chloride bzw. die Nitrate. Zwischen Sulfat und Chlorid sind aber schon bei Alkaloiden mit geringer Umladungskonzentration deutliche Unterschiede zu beobachten. Ein entsprechender Anioneneffekt wurde früher auch mit anorganischen Ionen bei Phosphatiden beobachtet. Es wurde z. B. bei den Ca- und Mn-Salzen festgestellt, daß zwischen Chlorid und Nitrat praktisch kein Unterschied in der Umladungskonzentration besteht, während ein solcher bei den Na-Salzen, die erst in der etwa 100fachen Konzentration umladen, schon sehr deutlich zutage tritt. Bei Magnesium ist die Umladungskonzentration wie auch der Unterschied zwischen der Umladungskonzentration des Sulfats und des Chlorids von der gleichen Größenordnung wie bei dem ebenfalls zweiwertigen Spartein.

Offenbar wirkt das Anion der Umladung des Biokolloids durch das anorganische bzw. Alkaloid-Kation entgegen, eine Wirkung, die um so größer ist, je höher die Konzentration und die Valenz des Anions ist. Durch eine derartige Annahme wird auch der Einfluß der Anionenvalenz bei Gemischen anorganischer Salze verständlich. Wie früher gefunden wurde, tritt in Salzgemischen mit annähernd gleicher Umladungskonzentration eine Additivität der Umladungskonzentration oder eine nur geringe positive Abweichung von derselben auf. Steigt der Quotient der Umladungskonzentrationen der beiden Salze (die Umladungskonzentration des schwieriger umladenden Salzes, geteilt durch die des leichter umladenden Salzes), so nehmen die positiven Abweichungen der Additivität zu und im Falle der Salzkombinationen der Typen n—1/1—1 kommt ein Antagonismus erst dann zustande, wenn der Zahlenwert des Quotienten etwa 10 oder mehr beträgt. Ein solcher Antagonismus wurde früher bei Phosphatiden zwischen $CaCl_2$ und NaCl aufgefunden. Ganz analoge Verhältnisse werden nun auch in Gemischen von Alkaloidchloriden und NaCl angetroffen. Auch hier tritt ein Antagonismus in bezug auf die Umladung auf, der um so beträchtlicher ist, je mehr der Quotient der Umladungskonzentration von NaCl und Alkaloidchlorid den Zahlenwert 10 überschreitet. In Gemischen von Alkaloidaslzen mit $CaCl_2$ tritt selbst bei einem Quotienten von 40 noch kein Antagonismus auf. Sch.

Bungenberg de Jong, H. G., und I. G. Wakkie, **Umladung und Flockung negativer Biokolloide mit Alkaloidsalzen. II.** (Biochem. Z. **297**, 221, 1938.)

Die in der ersten Abhandlung begonnenen Untersuchungen werden außer auf Phosphatide auf andere negative Biokolloide vom Typ der Phosphat-, Carboxyl- und Sulfatkolloide ausgedehnt und die Umladungserscheinungen mit Alkaloidsalzen, mit KCl, NaCl und LiCl studiert. Da die benutzten Kolloide unter den Versuchsbedingungen weder Flockungen noch Koazervate bilden, wird wie in der ersten Abhandlung durch Zusatz geeigneter Mengen fester SiO_2 oder auch TiO_2 eine ausreichende Filmbildung des Kolloidsols auf den festen Teilchen erzeugt und hier-

durch die elektrophoretische Messung der äußerst hydrophilen Kolloidteilchen ermöglicht. Mit Alkaloidkationen und SiO_2- bzw. TiO_2-Suspensionen ohne Biokolloidzusatz werden Umladungskonzentrationen ermittelt, die in der Reihenfolge Chinin < Strychnin < Novokain < Guanidin ansteigen. Bei Alkalikationen nehmen die Umladungskonzentrationen für SiO_2 und TiO_2 in der Reihenfolge K < Na < Li zu.

Die mit Filmen von „Phosphatkolloiden" überzogenen SiO_2-Teilchen erfordern ebenfalls in der Reihe Chinin < Strychnin < Novokain < Guanidin zunehmende Umladungskonzentrationen, während bei den Alkalikationen die Umladungskonzentrationen in der Reihenfolge Li < Na < K ansteigen. In der Gruppe der Phosphatide ist stets dieselbe Reihenfolge der Alkaloid- und Alkalikationen zu beobachten, einerlei ob ein typisch hydrophiles Eilezithin, das nach der Vorschrift von Bungenberg de Jong, Verberg und Westerkamp (diese Zeitschrift **71**, 184, 1935) über die $CdCl_2$-Doppelverbindung gereinigt war, ob ein bei niederer Temperatur hergestelltes hydrophobes Eilezithinsol oder ob ein gereinigtes Sojabohnenphosphatid „Planticin ölfrei" von Riedel-de Haen benutzt wird. Na-Hefenukleinat e faece von E. Merck, das nach besonderer Reinigung als 2proz. Sol mit TiO_2 geprüft wird, ergibt bei der Umladung dieselben Reihenfolgen der Alkaloidkationen Chinin < Strychnin < Novokain < Guanidin und der Alkalikationen Li < Na < K wie bei Phosphatiden. Auch bei Karboxylkolloiden wie Na-Arabinat und Na-Pektinat oder bei Sulfatkolloiden wie Na-Karragen und K-Chondroitinsulfat ordnen sich die Alkaloidkationen in der üblichen Reihe ein. Bei den Karboxyl- und Sulfatkolloiden tritt jedoch für die Alkalikationen eine Umkehrung der Umladungskonzentrationen ein, die in diesem Falle in der Reihenfolge K < Na < Li ansteigen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die großen Alkaloidkationen auf die negativen, ionischen Gruppen der Biokolloide nicht polarisierend wirken, daß dies aber bei den kleineren Alkalikationen der Fall sein kann. Eine vergleichende Gegenüberstellung der Umladungserscheinungen durch Alkaloidkationen mit den früher ermittelten Werten für die Ladungsdichte („Äquivalentgewicht") der Biokolloide läßt folgende Gesetzmäßigkeiten erkennen: Die Umladungskonzentration eines Biokolloids ist abhängig

a) von der chemischen Zusammensetzung der ionisierten Gruppen des Biokolloids,

b) von der Ladungsdichte des Kolloidanions und

c) von der chemischen Struktur des Alkaloidions.

Sch.

Nielsen, N., **Der Einfluß der Wuchsstoffe auf die Senkungsgeschwindigkeit der Hefe.** (Arch. Mikrobiol. **8**, 422, 1937.)

Die pro Min. in einer Aufschwemmung von Saccharomyces cerevisiae in dest. Wasser zu Boden sinkende Hefemenge nimmt mit wachsendem Wuchshormongehalt in der Nährlösung stark ab (und umgekehrt), ohne daß durch vergleichende Versuche mit Bierwürze, „Aspergillin" und Hefeextrakt als Hormonquelle und Zuführung verschiedener Stickstoffverbindungen die Ursache der Senkungsgeschwindigkeit zu ermitteln war. —r.

Hofmeister, L., **Verschiedene Permeabilitätsreihen bei einer und derselben Zellsorte von Ranunculus repens.** (Jb. wiss. Bot. **86**, 401, 1938.)

Bei den untersuchten subepidermalen Blattscheidenzellen überwiegt in der ersten Hälfte der Vegetationszeit die Harnstoffpermeabilität, im Herbst jene für Glyzerin, bis nach den ersten Frösten erstere wieder stark zunimmt. Durch Wässern der Schnitte läßt sich die Harnstoffdurchlässigkeit sehr viel stärker als die für Glyzerin beeinflussen. (Solch starke Permeabilitätsveränderlichkeit dürfte auf bestimmte Zellarten beschränkt sein.) —r.

Ganzinger, K., **Alkaloidwirkungen auf Symphoricarpus-Zellen.** (Protoplasma **30**, 488, 1938.)

Die 11 bei mäßiger Rohrzuckerplasmolyse des Objekts untersuchten Alkaloide und Alkaloidsalze lassen eine Reihe abnehmender Schädlichkeit erkennen; das Absterben der Zellen ist je nach dem wirksamen Stoff durch bestimmte morphologische Veränderungen am Protoplasten gekennzeichnet (rasche Koagulation durch Chininsalze, Tonoplastenplasmolyse durch Solanin, einseitige Quellung und plasmatische Entmischungstropfen durch Atropin-H_2SO_4 usw.). Die Zellsaftentmischungen mittels Chinin-, Strychnin-, Akonitinsalzen, Kokain-HCl und Atropin-H_2SO_4 sind vergleichbar jenen nach Vitalfärbungen am gleichen Objekt (s. Gicklhorn, Kolloid-Beih. **28**, 367, 1929). —r.

Lepeschkin, W. W., **Über die Anwendung der Methode der isotonischen Konzentrationen bei der Ermittlung von Permeabilitätsänderungen des Pflanzen- und Tierprotoplasmas.** (Protoplasma **30**, 529, 1938.)

Gegenüber Einwänden hauptsächlich von Kaho (s. Kolloid-Z. **80**, 240, 1937), H. Zycha u. a. wird die Eignung des Verfahrens für Permeabilitätsbestimmungen an den verschiedensten Objekten bei Beachtung bestimmter Versuchseinzelheiten erneut vertreten. —r.

Pekarek, J., **Die Lokalisation des Silbernitrat-Reduktors an den Chloroplasten.** (Protoplasma **30**, 534, 1938.)

Das bei der $AgNO_3$-Reduktion frei werdende Ag scheidet sich nur an der Oberfläche der dabei schrumpfenden Chloroplasten ab. Indem nach den Mikrophotos und vergleichenden Messungen in der Nähe von Grana keine wesentliche Reduktion erfolgt, nimmt das Niederschlagsbild an Chloroplasten der Blätter von Gladiolus und Helodeaarten eine regelmäßige Netzstruktur an. Die reduzierende Substanz dürfte nicht in den Grana, sondern im farblosen intergranulären Stroma lokalisiert sein; die hauptsächlich aus Lipoiden aufgebauten Grana sollen ferner nach angestellten Messungen bei der Reduktion nicht schrumpfen. — Vielleicht bilden die Ergebnisse eine Stütze für die Assimilationstheorie von H. Gaffron und K. Wohl (Naturwiss. **24**, 1936), nach welcher das Pigment als Energiefänger und -überträger dient, die stufenweise Hydrierung aber die Proteine im Chloroplasten besorgen. —r.

Ponder, E., **p_H als ein Faktor zur Hämolysebeschleunigung in Systemen Zelle-Taurocholat-Serum.** (Protoplasma **30**, 577, 1938.)

Bei Zusatz von Phosphatpuffern (wie beim Serum p_H 7,6) zu einer Mischung von Na-Taurocholat und Erythrozyten wird Hemmung oder Beschleunigung der Hämolyse gefunden, je nachdem das Lysin und die Zellen kurze oder lange Zeit miteinander reagiert haben; der hemmende oder fördernde Effekt wird durch gleichzeitigen Serumzusatz noch verstärkt. Der Schluß K. C. Sen's über die Bedeutung des Aziditätsfaktors für das Zellverhalten muß

bestätigt werden, aber die weiteren Faktoren der Versuchsbedingungen müssen dabei mitwirken. Weitere Komplizierungen der Versuche bei Verdünnung des Systems mit NaCl werden untersucht und im gleichen Rahmen gedeutet. —r.

Monné, L., **Über experimentell hervorgerufene strukturelle Veränderungen des Golgi-Apparates usw. in Spermatozyten und Spermatiden von Helix lutescens** (Protoplasma **30**, 582, 1938.)

In destilliertem Wasser blähen sich die Mitochondrien auf, nicht aber der Golgiapparat, der in isotonischen NH_4Cl- und NH_3-haltigen isotonischen NaCl-Lösungen durch Wasseraufnahme (vielleicht nach Aufspaltung der Lipoideiweißbindung durch NH_3) in mannigfacher Weise strukturell verändert wird; bei langer Einwirkung der Salzlösungen entstehen aus dem Grundzytoplasma Myelinfiguren, die sich kugelig verflüssigen können, und auf der Oberfläche ebenso gedeutete geißelförmige Fortsätze. —r.

Bungenberg de Jong, I. de Haan und J. G. Wakkie, **Ionenwirkung und Wasserpermeabilität II.** (Protoplasma **30**, 592, 1938.)

In Fortsetzung von Versuchen de Haan's (s. Kolloid-Z. **75**, 114, 1937) sind Elektrophoresemessungen bei verschiedenen Konzentrationen von $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$ oder $Co(NH_3)_6Cl_3$ plasmolysierter Allium-Protoplasten im Zellwandgehäuse vorgenommen worden; die Erniedrigung der Elektrophoresegeschwindigkeit wächst bei gleicher Konzentration mit der Kationenvalenz. Bei Berücksichtigung der Elektroendosmose kann an den im Wandgehäuse eingeschlossenen Objekten die gesuchte Umladungskonzentration niemals zu hoch gefunden werden, und da um ein vielfaches höhere Konzentrationen, als nach früheren Messungen zu erwarten wären, zur Umladung nicht ausreichen, kann also das die Wasserpermeabilität regelnde System nicht die Oberfläche des Protoplasten bilden; bedeckende Protoplasmaanteile müssen für die Kationen, die den Zustand des permeabilitätsregelnden Systems beeinflussen, durchlässig sein (eine „praktisch" periphere Lagerung wird allerdings nicht ausgeschlossen, indem schon ein Adsorptionsfilm eines schwer umladbaren negativen Kolloids, etwa Pektinat oder Pektat, das elektrophoretische Verhalten maskieren kann). Die angestellten Modellversuche beschäftigen sich mit dem Einfluß von Rohrzucker, Glyzerin und Harnstoff auf die Umladung eines Phosphatidkoazervats mit $CaCl_2$ mit und ohne Zufügen von NH_4- oder Na-Arabinat; Umkleidungen des Koazervats mit einem Arabinatfilm äußern sich bei wachsender Arabinatkonzentration in einer Zunahme der Umladungskonzentration für 2- und 3-wertige Kationen in einer bei Messungen an Filmen auf SiO_2 gefundenen Größenordnung. —r.

Laue, E., **Untersuchungen an Pflanzenzellen im Dampfraum.** (Flora **32**, 193, 1938.)

Nach Beobachtung der „Schrumpfelungsbilder" von Pflanzenzellen in mikroskopischen Kammern definierter Feuchtigkeit wird die Bestimmung des osmotischen Wertes durch Ermittlung der „Grenzschrumpfelung" behandelt. Dieses für dünnwandige Zellen geeignete Verfahren ist dem der „Grenzplasmolyse" vorzuziehen, weil die Protoplasmaadhäsion nicht erst zu überwinden ist und die Permeabilitätsverhältnisse nicht stören. Aus Staubfadenhaarzellen von Tradescantia können bei dem Versuch unter Verlust der Semipermeabilität Zellsaftropfen austreten. —r.

VII. Technische Kolloidforschung

b) Metallurgie.

Glembotzki, W. A., **Flotation von Baryt in der Ssalaischen Anreicherungsfabrik.** (Minerals Dressing J. [Gorno obogatitelny Shurnal] **2**, 13, 1937.)

Verf. bespricht die Flotation von Baryt aus dem Gemisch Baryt—Quarz. Als Flotationsreagenzien dienten Oleinsäure, Naphthensäure, ein Gemisch dieser beiden und ein Gemisch beider + Kersosin. Oleinsäure ergibt ein etwas besseres Konzentrat als Naphthensäure. Im p_H-Intervall von 6—8,3 erfolgt die Flotation gleich gut. H.

Schwedow, D. A., und A. J. Andejewa, **Der Einfluß der Oxydation auf die Flotation sulfidischer Minerale. III. Sphalerit.** (Minerals Dressing J. [russ.: Gorno obogatitelny Shurnal] **3**, 26, 1938.)

Bei der Oxydation von Sphalerit werden an der Oberfläche SO_4 und S_mO_n-Ionen gebildet. Behandelt man den Kristall mit Na_2CO_3-Lösung, so werden die S_mO_n- und SO_4-Ionen von der Oberfläche losgelöst. Die oxydierte Oberfläche des Sphalerits reagiert mit Xanthat unter Bildung von Zn-Sulfidoxanthat. Durch Behandlung mit Na_2CO_3-Lösung kann man das gebundene Xanthat wieder in Lösung bringen. Bearbeitet man Sphalerit mit Säuren, so wird die Oberfläche des Minerals aktiviert, so daß es bereits mit Terpinol flotierbar wird. Behandlung mit H_2O_2 erniedrigt die Flotierbarkeit in Gegenwart von Xanthat. H.

Kljatschko, I. R., und W. I. Truschlewitsch, **Disperse hysteretische Differentialbenetzung und Flotation der Quarzite der Hämatitvarietät von Kriwoi Rog.** (Berg J. [russ.: Gorny Shurnal] **114**, 46, 1938.)

Verff. zeigen, daß als Folge der Adsorption der Flotationsreagenzien, falls ihre Konzentration nicht größer als 0,1—0,5 g/Liter ist, oft eine Hydrophilisation der mineralischen Oberfläche eintritt. Am Beispiel des Kriwoi Rog'schen Hämatits wird gezeigt, daß eine gute Trennung bei der Flotation durch solch eine Kombination der Reagenzien hervorgerufen werden kann, welche eine Vergrößerung der Benetzbarkeit der Oberfläche der Erzkonzentrate und Rückstände hervorruft. Die Trennung bei der Flotation wird durch differentielle Benetzbarkeit bedingt. H.

Slawnin, G. P., **Goldflotation aus den Schlichen.** (Non ferrous Metals [russ.: Zwetnije Metaly] **13**, 46, 1938.)

Aus Schlichen, die Au in sehr feiner Verteilung enthalten, kann man dieses durch Flotation anreichern. Man kann so 80 Proz. des Au gewinnen. Ist neben dem hochdispersen Au auch noch grobdisperses vorhanden, so kann man die Rückstände nach der Flotation noch auf Konzentrationstischen behandeln. Auf diese Art kann man 90 Proz. des vorhandenen Au gewinnen. H.

Darsey, V. M., **Der Einfluß der Korrosion auf die Haltbarkeit von Anstrichfilmen (auf Metallflächen).** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 1147, 1938.)

Wird die Metallunterlage angegriffen, so haftet kein Anstrichfilm auf die Dauer. Wo möglich sollte man daher die Metallfläche auf chemischem Wege

korrosionsbeständig machen, ehe man die Farbe aufbringt. Außerdem ist es vorteilhaft, korrosionsverzögernde Zusätze zur Farbe zuzugeben. Pr.

Speller, F. N., **Vorbehandlung von Metallflächen vor dem Farbanstrich.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 1152, 1938.)

Das Metall muß vollkommen blank geputzt sein und wird zweckmäßig mit korrosionsverzögernden Lösungen vorbehandelt. Als Beispiele werden angegeben: die Oberflächenbehandlung mit einer Phosphorsäure und Chromat enthaltenden wässerigen Lösung und das Auflegen einer Grundfarbe, die aus Bakelit oder aus basischem Bleichromat, $ZnO + Fe_2O_3$ bzw. Leinöl + Mennige besteht. Die Oberflächenvorbehandlung erhöht in jedem Fall die Haltbarkeit des Anstriches außerordentlich. Pr.

Fast, J. D., **Spanlose Formung von Zirkon und Titan.** (Metallwirtsch. **17**, 459, 1938.)

Beide Metalle galten früher als nicht verformbar bei niedrigen Temperaturen. Nun ergibt es sich, daß diese Sprödigkeit allein bedingt ist durch die überraschend große Aufnahmefähigkeit (feste Lösung) von H_2, O_2 und besonders N_2. Stellt man die Metalle ohne diesen Gasgehalt her, so sind sie duktil. R. E. Lg.

Burgers, W. G., und J. J. A. Ploos van Amstel, **Elektronenoptische Beobachtungen an Metalloberflächen. III.** (Physica **5**, 305, 1938.)

Bei der Umwandlungstemperatur gehen die kubischen β-Kristallite des Zirkons in eine lamellare α-Textur über, die derjenigen des Martensits oder der Widmanstätten-Figuren ähnlich ist. Diese Umwandlungen können mehrfach wiederholt werden.
R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Mosskwin, B. N., **Die Haftfestigkeit des Silberspiegels auf der Glasoberfläche.** (Opt. mechan. Ind. [Optiko mechanitscheskaja Promyschlennost) **7**, 15, 1937.)

Die Haftfestigkeit von Ag-Spiegeln auf Glas beträgt in senkrechter Richtung 200—300 kg/cm². Durch Wärmebehandlung des Spiegels wird diese erhöht. Auf die Haftfestigkeit hat die Herstellungsmethode großen Einfluß. Am besten halten Spiegel, die mit invertiertem Zucker als Reduktionsmittel hergestellt wurden. H.

Glebow, S. W., und A. K. Karklit, **Gepreßter Vielfachschamott.** (Feuerfeste Materialien [russ.: Ogneuporii **1938**, 1360.)

Ziegel aus Vielfachschamott, die nach der Methode der nassen Pressung hergestellt werden, haben eine große mechanische Widerstandsfähigkeit 500 kg/cm². Die Ziegel werden in erster Linie zum Bau von Hochöfen verwendet. H.

Jefremow, H. L., und W. M. Krassujaskaja, **Der Einfluß einer CaO enthaltenden Glasur auf den Schwund von Porzellan.** (Keramik u. Glas [russ.: Keramika i Steklo] **1938**, 24.)

Verff. zeigen, daß durch Ersatz eines Teiles des Feldspats in der Glasur von Porzellan durch CaO der Schwund beim Brennen zurückgeht. Bei dünnwandigen Waren beträgt der Schwund 5—6 Proz. H.

d) Photographie.

Weber, K., und V. Ernst, **Zur Theorie der Desensibilisierung. V. Versuche über die Adsorption von Farbstoffen.** (Photogr. Korresp. **73**, 173, 1938.)

Nach Lüppo-Cramer (1932) verdrängt der Desensibilisator den sensibilisierenden Farbstoff von der Oberfläche des AgBr-Korns und setzt so die Farbenempfindlichkeit herab.

Diese Deutung wird hier an Filtrierpapier überprüft, das ebenso negativ geladen ist wie das AgBr-Korn mit seinem kleinen KBr-Überschuß. Das Papier wird senkrecht eingehängt in Farbstofflösungen gleicher Konzentration und nach gleicher Zeit der kapillare Aufstieg bestimmt. Dieser ist beim Erythrosin 30, Kongorot 11, Pinakryptolgelb 8, Phenosaframin 5,5, Methylenblau 5,5, Pinazyanol 5, Thionin 5, Neutralrot 3 mm. Es zeigt sich die zu erwartende Hemmung des Aufstiegs durch Adsorption der basischen Farbstoffe.

Taucht man die getrockneten Streifen in Wasser, so werden von diesem bei seinem Aufstieg besonders die sauren Farbstoffe weiter nach oben geführt. Wider Erwarten wirkte hier eine aufsteigende Desensibilisatorlösung nicht stärker auf die adsorbierten Sensibilisatoren wie reines Wasser. Vorwanderndes Wasser treibt zwar adsorbiertes Erythrosin höher. Aber der Desensibilisator rückt nicht nach, sondern wird unten gebunden. Die im Anschluß an Lüppo-Cramer zu erwartende Wirkung tritt also nicht ein.

Gleiches ergibt sich, wenn man Versuche mit dem chromatographischen Adsorptionsverfahren macht und dabei AgBr als Adsorbens nimmt.
R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

Wülfinghoff, F. A. M., und R. Salchow, **Die Vulkanisierkessel, ihr Betrieb und ihr Bau.** (Chemiker-Ztg. **62**, 665, 1938.)

Reich illustrierte technische Übersicht. Pr.

Gehman, S. D., und J. E. Field, **Die kolloide Struktur von in Lösung befindlichem Kautschuk. Der Einfluß von Fällungsmitteln.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 1031, 1938.)

Änderungen in der Kolloidstruktur von Kautschuklösungen nach Zusatz von Fällungsmitteln zeigen sich bei Messungen der Viskosität sowie der Intensität und der Depolarisation des transversal zerstreuten durchtretenden Lichtes. Die Lichtmessungen zeigen noch kolloide Veränderungen an, die sich auf die geometrische Struktur beziehen und die die Viskosität nicht beeinflussen. Dies scheint zu beweisen, daß die Kautschukmoleküle in Lösung zu Gruppen oder Mizellen vereinigt sind, deren Größe, Form und Verknüpfungsart von den in der Lösung wirksamen molekularen Kräften bedingt sind. Pr.

Garvey jr., B. S., und D. B. Forman, **Die Chemie der Weichkautschuk-Vulkanisation. Reversion und Nichtreversion in Mischungen niedrigen Schwefelgehaltes.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 1036, 1938.)

Zehn verschiedene Vulkanisationsbeschleuniger zerfielen deutlich in zwei Gruppen. Die eine bewirkt nur in Gegenwart freien Schwefels eine Vulkanisation. Bei kleinem Schwefelgehalt bilden sich revertierende Mischungen, die nach der Regenerationsvermahlung einen erneuten Schwefelzusatz erfordern, damit eine zweite Vulkanisation möglich wird. Die zweite Gruppe von Beschleunigern bewirkt auch in Abwesenheit freien Schwefels eine Vulkanisation. Mit niedrigem Schwefelzusatz bilden sich nichtrevertierende Mischungen, die nach der Regenerationsvermahlung durch Hitze allein vulkanisiert werden können. — Dies führt zu der theoretischen Annahme, daß der

vulkanisierte Zustand von einer gewissen Anzahl von Überkreuzbindungen eher bedingt wird als von der Aufrechterhaltung ganz bestimmt lokalisierter individueller Bindungen. Bei nichtrevertierenden Mischungen niedrigen Schwefelgehaltes könnte die Zahl der Überkreuzbindungen durch eine Art dynamischen Gleichgewichts aufrechterhalten bleiben, das sich zwischen der vulkanisierenden Wirkung des Beschleunigers und der revertierenden Wirksamkeit thermischer Durchmischung einstellt. Pr.

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebemittel.

Chenok, M. A., **Zur Frage des Einflusses der alkalischen Bearbeitung des Rohstoffes auf die Eigenschaften der Gelatine. I. Einfluß des Zuckers auf die Färbung der Gelatine.** (J. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] **11**, 336, 1938.)

Verf. beweist, daß bei der Bearbeitung des Osseins mit Laugen in die Flüssigkeit Eiweißstoffe vom Typus der Glukoproteide übergehen. Der Zuckerkomplex der Glukoproteide erleidet bei der Einwirkung der Lauge und der nachfolgenden thermischen Bearbeitung chemische Veränderungen. Hierbei bilden sich gefärbte Produkte, durch welche die Gelatinelösungen gefärbt werden. H.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Böhme Fettchemie-Ges., Chemnitz, **Eine neue Faserpflanze.** (Dtsch. Landwirtsch. Presse **47**, 576, 1937, und **65**, 266, 1938.)

Es werden nähere Einzelheiten der Araujia-Pflanzenfasern mitgeteilt. Die eigentliche Faser stellt einen umhüllenden Bast dar, der sich zwischen der Rinde und den Holzteilen der Pflanze befindet. Durch Brechen des Holzes kann man den Bast entfernen und die so gewonnenen Faserbündel einem weiteren Aufschließungsprozeß zuführen durch Einlegen z. B. in Sodalösung bei einer Konzentration von 1 g/Liter und bei einem Flottenverhältnis von 1:20. Die Behandlungsdauer beträgt $2^1/_2$ Stunden bei einer Temperatur von 90—100° C. Das aufgeschlossene Material läßt sich leicht bleichen. Bei mikroskopischer Prüfung der Fasern wird eine Faserbreite von 0,025 mm und eine mittlere Länge der Faserzelle von 6—7 mm gefunden. Durch einen stärkeren Aufschluß z. B. mit 10 Proz. Soda werden die Faserzellen weitestgehend isoliert. Bei starker Vergrößerung lassen sich gewisse Strukturelemente ermitteln. In bestimmten Abständen sind sogen. „Verschiebungslinien" vorhanden, wie sie beim Flachs und Hanf angetroffen werden. Diese im gewöhnlichen Licht nur wenig erkennbaren Strukturelemente werden gut sichtbar bei Betrachtung im polarisierten Licht oder bei mikroskopischer Anfärbung der Fasern (hierbei erweist sich Neokarmin als besonders günstig). Die Querschnittsformen der Araujiafasern ähneln stark denen des Flachses und der Jute.

Eine Bewertung der Araujiafaser ist auf Grund der obigen Befunde noch nicht möglich. Hierzu müssen noch eingehende Prüfungen ihrer mechanischen und textilen Eigenschaften vorgenommen werden. Erbring.

Luti, J. J. L., **Über den Einfluß tierischer Oberflächenleimung auf die Eigenschaften des Papiers.** (Chem. Weekbl. **35**, 211, 1938.)

Durch die tierische Leimung wird der Feuchtigkeitsgehalt des Papieres nicht merkbar beeinflußt, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß der Leim ungefähr dieselbe Menge Feuchtigkeit aufnimmt wie die Papierfasern. Der Einfluß der relativen Luftfeuchte auf die verschiedenen mechanischen Eigenschaften des Papieres ist nicht derselbe und u. a. auch nicht in den beiden Richtungen (Maschinen- und Querrichtung) der gleiche. Bei den tierisch geleimten Papieren zeigte die Falzzahl ein Maximum bei 65 Proz. relativer Luftfeuchte, was sich erklären läßt mittels der Einflüsse der relativen Luftfeuchte auf die Dehnung und Reißfestigkeit dieser Papiere. Weiterhin wurde gefunden, daß die Durchschlagskraft nach Ashcroft fast unabhängig ist von der relativen Luftfeuchte, was erklärt werden kann mit der Wirkungsweise dieses Apparates.

Außerdem wurde der Einfluß der tierischen Leimung auf die Leimfestigkeit mittels des sogenannten „curl-test" studiert. Es wurden dazu die tierisch geleimten Papiere durch eine Behandlung mit warmem Wasser teilweise vom Leim befreit. Es zeigte sich dabei, daß auf diese Weise der Leim nicht vollständig entfernt werden kann und daß auch nicht eine bestimmte Menge pro qcm entfernt wird, so daß auf diese Weise der Leimgehalt nicht bestimmt werden kann. Dieses kann nur nach der Kjeldahl'schen Methode einwandfrei geschehen. Autorreferat.

Young, G. H., G. W. Gerhardt, W. K. Schneider und G. W. Seagren, **Filmkontinuität von Überzügen aus synthetischem Harz. Einfluß der Zusammensetzung und des Molekulargewichts auf die minimalen Gewichte der Überzüge aus thermoplastischen Harzfilmen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **30**, 685, 1938.)

Die minimalen Filmgewichte von 8 verschiedenen thermoplastischen Vinylharzen verschiedenen Molekulargewichts wurden ermittelt. Will man eben noch einen ganz kontinuierlichen Film erhalten, so ist das Gewicht direkt proportional dem Vinylazetatgehalt und umgekehrt proportional dem mittleren Molekulargewicht. Die Beobachtung ist in Übereinstimmung mit der Hypothese, daß eine partielle Orientierung gegenüber der aktiven Oberfläche des zu lackierenden Metalles stattfindet, und daß das thermoplastische Harz demgegenüber eine effektive Polarität besitzt. Pr.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Traxler, R. N., und L. R. Moffatt, **Das Fließen in Asphalten dargestellt durch das Verfahren wiederholter Penetrationen.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **10**, 188, 1938.)

E. Thelen (J. Applied Physics **8**, 135, 1937) sowie E. O. Rhodes, E. W. Volkmann und C. T. Barker (Engng. News-Record **115**, 714, 1935) haben das Verfahren wiederholter Penetrationen ausgearbeitet. Die Arbeitsbedingungen und Ergebnisse dieses Verfahrens beim Studium verschiedener Asphalttypen werden besprochen. Pr.

Boutaric, A., und M. Engeldinger, **Dilatometrische Untersuchungen an einem synthetischen Harz.** (C. R. Acad. Sci. **206**, 1488, 1938.)

Fortführung der von Boutaric (C. R. Acad. Sci. **206**, 675, 1938) begonnenen Untersuchung. Stäbe aus frisch durch Einwirkung von Formol auf Resorzin in Gegenwart von Säure oder Alkali als Katalysator hergestelltem Harz haben bei Erwärmung bis auf 100° ein geradliniges Ausdehnungsdiagramm; falls diese Temperatur nicht überschritten worden ist, ziehen sie sich bei der Abkühlung gemäß praktisch der glei-

chen Kurve wieder zusammen. Vorhergehende Trocknung im Vakuum vermindert in fortschreitendem Maße den Ausdehnungskoeffizienten. Bei Erhitzung auf über 100° weicht die Ausdehnungskurve gegen die Temperaturaxe hin ab und geht je nach dem Austrocknungsgrad des Stabes früher oder später durch ein Maximum; die Abkühlungskurve liegt unter der Erwärmungskurve, und nach Erreichen der Ausgangstemperatur ist der Stab kürzer als vor Versuchsbeginn. Nach vorhergehender Erwärmung auf 300° nehmen die Stäbe einen endgültigen Zustand an: das Ausdehnungsdiagramm wird bis gegen 300° geradlinig, und die Masse der Stäbe erleidet durch Erhitzen keine Verminderung mehr. Diese Ergebnisse beweisen die Bedeutung des Wassergehaltes eines Harzes für sein dilatometrisches Verhalten. P. M.

l) Brauerei- und Gärungsgewerbe.

Zwetkow, W. N., **Der Einfluß des Druckes auf die Festigkeit der Verklebung mit Zelluloidklebstoff.** (Leder-Schuh-Ind. [russ.: Koschewenno Obuwnaja Promyschlennost] 1938, Nr. 3, 23.)

Je nach der Konzentration des Zelluloidklebstoffs variiert die Größe des Druckes, bei welchem eine maximale Festigkeit erzielt wird. Bei einem 20proz. Klebstoff z. B. beträgt der günstigste Druck 4—5 Atm., bei einem 15proz. 1—2 Atm. Die Klebkraft des Zelluloidklebstoffs ist auf der Sohle bedeutend niedriger als auf dem Oberleder. H.

m) Nahrungsmittelchemie und pharmazeutische Präparate.

Panassjuk, W. G., und G. F. Chalabschi, **Die Pektinstoffe des Strohs von Wintergetreide.** (J. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] **11**, 342, 1938.)

Das Stroh von Wintergetreide enthält 0,65 Proz. in kaltem Wasser lösliche reduzierende Substanzen, darunter Pentosen und Methylpentosen. Aus dem Stroh konnten pektinartige Substanzen abgeschieden werden, die sich von den aus Lein, Baumwolle und anderen Gewächsen abgeschiedenen unterschieden. Nach ihrem Gehalt an Methylalkohol kann die Pektinsäure mit der aus Früchten dargestellten Pektinsäure verglichen werden. Die Pektinsäure enthält in ihrem Molekül Methylpentosen. H.

n) Wasser.

Behrman, A. S., und H. Gustafson, **Entfernung von Fluor aus Wasser; eine Verbesserung bei der Verwendung von Trikalziumphosphat.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 1011, 1938.)

Bei dem Verfahren von Adler, Klein und Lindsay (ebenda **30**, 163, 1938; Ref. Kolloid-Z. **84**, 117, 1938) erfolgt die Fluorentfernung durch Trikalziumphosphat, das jeweils durch aufeinander folgendes Waschen mit NaOH und HCl regeneriert wird. Die dabei auftretenden Verluste an Phosphat lassen sich vermeiden, wenn man in der zweiten Stufe des Regenerationsprozesses HCl durch CO_2 ersetzt. Pr.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Fuchs, N. A., **Die Bestimmung der Dispersität von Schwefelsäurenebel.** (Betriebslabor [russ.: Sawodskaja Laboratoria] **6**, 210, 1937.)

Der zu untersuchende H_2SO_4-Nebel wird in eine rechtwinklige Kammer eingesaugt, auf deren Boden eine mit Paraffin überzogene Glasplatte aufgestellt ist. Man läßt den Nebel vollständig absitzen, nimmt die Platte heraus und mißt die Tröpfchen mikroskopisch aus. Unter Berücksichtigung der Verdunstung bzw. der Wasseraufnahme aus der Atmosphäre kann man die Dispersität berechnen. H.

Krajčinovič, M., und J. Zaljesov, **Untersuchung und Bewertung einiger heimischer Tone (Bleicherden) auf ihre Brauchbarkeit zur Raffination mineralischer und vegetabilischer Öle.** (Arh. Hemiju Farmaciju **12**, 2, 1938.)

Nach Fersmann unterscheidet man floridinische und bentonitische Tone. Erstere wirken unmittelbar bleichend, letztere erst nach chemischer Vorbehandlung.

Untersuchungen an mehreren jugoslawischen Tonen zeigen, daß weder die chemische Analyse noch die Bestimmung des Verlustes an gebundenem Wasser die Zuordnung zu der einen oder anderen Gruppe gestattet.

Einer der Tone wurde durch Vorbehandlung mit 10 Proz. HCl für die Bleichung von Rüböl stark aktiviert, der andere nicht. R. E. Lg.

Bücherbesprechungen.

Lehrbuch der chemischen Physik. Von Arnold Eucken. Zweite, vollkommen neu bearbeitete Auflage. I. Band. Die korpuskularen Bausteine der Materie. XIX, 717 Seiten mit 233 Figuren. (Leipzig 1938, Akademische Verlagsgesellschaft.) Preis RM 38.—; geb. RM 40.—.

Bekanntlich hat sich Eucken's „Grundriß der physikalischen Chemie", der 1922 erstmalig erschien, in der Folge aufgespalten in zwei selbständige Werke, das „Lehrbuch der chemischen Physik" und den „Grundriß der physikalischen Chemie". Während der „Grundriß" einen möglichst elementaren Charakter tragen und den unmittelbaren Bedürfnissen des physikalisch-chemischen Unterrichts angepaßt sein soll, ist das „Lehrbuch" dazu bestimmt, denjenigen, die mit den Elementen der physikalischen Chemie vertraut sind, eine etwas mehr ins einzelne gehende Darstellung der heutigen chemischen Physik zu bieten. Unter „chemischer Physik" werden diejenigen Zweige der heutigen Physik verstanden, „die zur Chemie in naher Beziehung stehen".

Der vorliegende erste Band der 2. Auflage des Lehrbuchs der chemischen Physik behandelt die korpuskularen Bausteine der Materie. Er gliedert sich in einen allgemeinen Teil, in welchem auf 235 Seiten hauptsächlich die Grundzüge der Wellenmechanik und die Methoden der experimentellen Erforschung der Einzelkorpuskeln (Elektronen- und Atomstrahlen usw.) behandelt werden. Im speziellen Teil sind 127 Seiten den Atomen und 253 den Molekeln gewidmet. Hier folgt jeweils auf eine verhältnismäßig kurze Darstellung der physikalisch-deduktiv ableitbaren Aussagen eine umfangreiche Schilderung der experimentellen Ergebnisse (z. B. Spektren, Termschemata, magnetisches und dielektrisches Verhalten, räumlicher Bau der Molekeln usw.). Ein knapper Abschnitt über die Atomkerne schließt den Band.

Der Umfang des Werkes und die Kompliziertheit und Mannigfaltigkeit der Materie machte die Heranziehung mehrerer Mitarbeiter erforderlich. Doch scheint hierdurch die Einheitlichkeit und Flüssigkeit der Darstellung nicht gelitten zu haben.

Wenn auch dem Leser dieser Zeitschrift die Gegenstände, die dieser Band von Eucken's Lehr-

buch behandelt, im allgemeinen ferner stehen dürften, so wird er ihn doch in vielen Fällen zur Orientierung über physikalische Forschungsergebnisse, z. B. hinsichtlich der Theorie der chemischen Bindung, der Dipolmomente, des Magnetismus, des Raman-Effektes usw., mit großem Nutzen heranziehen. Jede weitere Aufzählung der Qualitäten des hervorragenden Werkes erübrigt sich durch einen Hinweis auf den durch seine Buchveröffentlichungen weltbekannten Namen des Verfassers. H. Ulich (Aachen).

Kolloidchemie des Protoplasmas. Von W. W. Lepeschkin. 2. erweiterte und vollständig umgearbeitete Auflage. (Wissenschaftliche Forschungsberichte Bd. 47.) XII, 244 Seiten mit 29 Fig. (Dresden und Leipzig 1938, Th. Steinkopff.) Preis RM 18.—, geb. RM 19.—.

Die außerordentliche Entwicklung des behandelten Gebietes in den letzten 14 Jahren seit der 1. Auflage macht eine beträchtliche Stofferweiterung erforderlich, zugleich aber die frühere kolloidchemische Einleitung wegen anderer einschlägiger Werke entbehrlich (statt dessen nur nomenklatorische Abgrenzung gegen andere Auffassungen). Die Gliederung des Stoffes in einen allgemeinen und einen durch eigne Untersuchungen oder diese bestätigende fremde Versuche ergänzenden Teil ist beibehalten worden, ebenso die weitere Unterteilung. Nach der vom Verf. vertretenen Auffassung der Wasserunmischbarkeit des Zytoplasmas (S. 150) ist die Annahme einer Grenzmembran im Sinne von W. Pfeffer überholt; das Zellwasser soll in einer wasserunmischbaren Flüssigkeit gelöst vorkommen. Hiermit bestreitet Verf. die Lipoidfiltervorstellung E. Overton's wie die Mosaikauffassung R. Collander's. Eigenartigerweise fehlt die am häufigsten vertretene Ultrafiltertheorie W. Ruhland's — ebenso wie die Erwähnung mancher anderer kolloidchemischer Zelluntersuchungen von A. Frey-Wyssling, A. Fodor, H. Handovsky, Lecomte du Noüy, A. A. Schaeffer, J. Small, E. Wertheimer u. a. — überhaupt. (Um Verwechselungen auszuschließen sollte vollständig W. J. Schmidt, W. J. Robbins und so fort geschrieben werden.) Das Buch zeigt auch in der neuen Bearbeitung, wie der Kolloidchemie des Protoplasmas je nach dem Bearbeiter immer wieder neue Seiten abgewonnen werden können, und gerade für die vollständige Darstellung der Einstellung des Verf., dessen zahlreiche Untersuchungen so überaus zerstreut sind, muß der Leser Dank wissen. Um zu zeigen, welche Fragen hauptsächlich behandelt werden, mag der wesentliche Inhalt auszugsweise angeführt sein: Aggregatzustand einzelner Zellbestandteile, das disperse System hinsichtlich Viskosität, osmotischen und Quellungsdruckes, Oberflächenspannung und elektrischer Eigenschaften, Zustandsänderungen an dem zugleich grob- und kolloiddispersen System unter natürlichen, zellschädigenden und besonders tiefgreifenden Bedingungen. — An Irrtümern ist zu erwähnen, daß der russische Forscher nicht Andova (S. 86, 163) oder Andora (Register, S. 233), sondern Audova heißt; auch stellt Fig. 3 nicht Mougeotia, sondern Closterium dar.

Hans Pfeiffer (Bremen).

Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate. Von A. Frey-Wyssling-Zürich. (Protopl.-Monogr., Bd. 15.) XIV, 317 Seiten, mit 138 Figuren im Text. (Berlin 1938, Gebr. Borntraeger.) Preis geb. RM 22.—.

Wie die Morphologie der Mineralien in der Ausbildung einer „experimentellen" Kristallographie kausaler Betrachtung zugängig wurde, indem sie durch die Röntgenmethode erfolgreich in die viel niedrigere Größenordnung der Gitterbereiche vorstieß, so will Verf. durch Zurückgehen auf kleinere morphologische Gegebenheiten in das submikroskopische Gebiet vordringen und zuerst vor allem die am besten bekannten Faserbildungen kausal zu erschließen beginnen. Darüber hinaus will das von ihm entwickelte Programm das heute vorhandene Rüstzeug zur Erforschung protoplasmatischer Gelstrukturen zusammentragen, über das Verf. auszugsweise u. a. auf der Stuttgarter Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft berichtete (s. Kolloid-Z. **85**, 148—158 und 352). Vom sichtbaren Gebiet ausgehend in der Phasenlehre und vom molekularen Reiche her in der Strukturlehre, entwickelt Verf. die Feinbau- oder Mizellarlehre unter Darlegung der Chemie der Hochpolymeren, der Strukturviskosität, Gelstruktur, Licht- und Röntgenoptik der Gele. Wenn er hier den Inhalt des Nägeli'schen Mizellbegriffes abwandelt und die Durchdringungsstrukturen als ganz andersartig den dispersen der Kolloidchemie gegenüberstellt, so hat Wo. Ostwald in Stuttgart bereits bemerkenswerte Übergänge angeführt. Von besonderer praktischer Bedeutung wird das Buch aber durch die zwar kurz gefaßte, aber sorgfältig durchdachte Übersicht unseres gegenwärtigen Wissens von submikroskopischen Strukturen einerseits des Zytoplasmas, des Kernes (hier bis zu einer „Submikroskopie des Vererbungsvorganges") und der Chloroplasten, anderseits von mancherlei Derivaten (Zellulose-, kutinisierte, chitinisierte Zellwände, Fibrin der Seidenfäden, Keratin verhornter Objekte, Kollagen von Sehnen), Muskelfasern und Nervenscheiden, sowie der Reservestoffe (Eiweiß, Stärke). Die zahlreichen Schemata nach den verschiedenen physikochemischen Untersuchungen zur Überbrückung des Gebietes zwischen mikroskopischen und konstitutionschemischen Strukturen sollen nach der Absicht des Verf. durch weitere Befunde beständig verbessert werden und nur als Diskussionsbasis zu weiterer Ergründung der submikroskopischen Morphologie dienen. Schon dadurch ist das Buch, das die Monographie von W. J. Schmidt (s. Kolloid-Z. **81**, 256) in wünschenswerter Weise ergänzt, sicher besonders reich an Anregungen für zukünftige Forschungsaufgaben. Daneben ist das behandelte Stoffgebiet später auch auf beide Prinzipien der Zusammenordnung von Kettenmolekülen im Submikroskopischen — dem der Spezifität neben dem der Wiederholung — auszudehnen, da nach unserer heutigen Kenntnis fast nur erst das letztgenannte in seiner Auswirkung verfolgt werden kann. Hans Pfeiffer (Bremen).

Experimentelle Einführung in die unorganische Chemie. 22. und 23. Auflage. Von Heinrich Biltz, bearbeitet von Wilhelm Klemm und Werner Fischer. VIII, 174 S. mit 24 Abb. und 1 Tafel. (Berlin 1938, Walter de Gruyter & Co.) Preis geb. RM 5.80.

Mein Wunsch bei der Besprechung der 21. Auflage, daß die obige, ausgezeichnete Anleitung, die ihr gebührende Verbreitung finden möge, ist in Erfüllung gegangen, denn kaum nach Jahresfrist liegt bereits die 22./23. Auflage — abgesehen von Kleinigkeiten — unverändert vor. Die störenden Druckfehler der 21. Auflage sind restlos beseitigt, manche Definitionen — wie etwa S. 15 über die Säuren oder S. 21 über das Äquivalent oder S. 60 über Sublimation — sind wesentlich prägnanter gefaßt und ebenso

zu begrüßen wie die Aufnahme moderner Reagentien (z. B. S. 54 Zinkuranylazetat oder S. 59) und das Hervorheben der Indentifikationsreaktionen, die dem Anfänger die Unterscheidung typischer von Reihenreaktionen erleichtern. Auch die vermehrten Hinweise auf die technische Bedeutung studierter Vorgänge (wie z. B. S. 40 die Bedeutung der Erdalkalikarbonate für die Wasserhärte, oder S. 64 die pyrotechnische Verwendung der Erdalkalisalze) erhöhen den Wert der Neuauflage, für die im übrigen all das für die 21. Auflage schon Gesagte gilt. Ein ausgezeichnetes Hilfsmittel zur Einführung und Anleitung der „Chemie-Anfänger", dem weiteste Verbreitung zu wünschen ist.

A. Simon (Dresden).

Vitamine und Hormone und ihre technische Darstellung. 3. Teil: Hormonpräparate (außer Sexualhormonpräparaten). Von Dr. Erich Vincke-Hamburg. (Chemie u. Technik der Gegenwart Bd. 19.) X und 162 Seiten mit einer Abbildung. (Leipzig 1938, Verlag S. Hirzel.) Preis RM 7.50.

Der große Aufschwung der therapeutischen Verwendung von reinen Vitamin- und Hormonpräparaten rechtfertigt die Entstehung einer heute schon ziemlich umfangreichen referierenden Literatur. Für die vielen neuen Interessenten dieses Gebietes ist die Zusammenfassung der erreichten Ergebnisse in Buchform unerläßlich. Es ist daher nur natürlich, daß die Sammlung „Chemie und Technik der Gegenwart" den Wunsch hatte, ihre Reihe durch eine Mitteilung über die Technik der Vitamin- und Hormondarstellung zu ergänzen. Die Aufteilung des Stoffes zur Bearbeitung durch verschiedene Verfasser wird durch eine um so sorgfältigere Behandlung der einzelnen Themen gerechtfertigt; dies zeigt auch der vorliegende 3. Teil deutlich. Verf. bespricht die einschlägigen Methoden, seien es Fraktionierungsoperationen zur Gewinnung wirksamer Konzentrate oder zur Isolierung von Reinstoffen aus natürlichem Material, sei es die Synthese der präparativen organischen Chemie mit wirklicher Überlegenheit. Die wichtigsten Vorschriften sind sehr detailliert wiedergegeben, wobei Verf. sich vielfach auf Patentschriften stützt. Diese und andere Literatur werden ausführlich zitiert. Der Stoff gliedert sich nach den als Rohstoff benutzten Drüsen, aber auch die in ihrer Produktionsstätte weniger bekannten Hormone (z. B. Kreislaufhormon), der Perniziosaschutzstoff und Pflanzenhormone — letztere etwas beziehungslos zum übrigen — werden abgehandelt. Das Buch ist durch Tabellen der Handelspräparate der verschiedenen Hormone ausgezeichnet und enthält gute Register. Es wird keinen interessierten Leser enttäuschen, wenngleich es auch dem vorgebildeten Fachmann, Chemiker, Pharmazeut oder Mediziner mehr geben wird als dem Fernerstehenden. A. Reid.

Ergebnisse der Vitamin- und Hormonforschung. Von Dr. Hellmut Bredereck und Dr. Robert Mittag. Vitamine und Hormone und ihre technische Darstellung, I. Teil; 2. neubearbeitete Auflage. XII, 138 Seit. (Leipzig 1938, S. Hirzel.) Preis RM 7.—.

Unter dem Titel „Vitamine und Hormone und ihre technische Darstellung" faßt der Herausgeber eine einbändige „wissenschaftliche Übersicht" mit einem dreibändigen „technischen Teil" zusammen. Die mangelnde Mitteilsamkeit der Industrie über die technisch brauchbaren Verfahren auf diesem noch jungen Gebiete bewirkt, daß bereits die 2. Auflage der wissenschaftlichen Übersicht vorliegt, während vom technischen Teil überhaupt erst ein einziger Band fertiggestellt ist. Mit Unterstützung seines früheren Schülers hat der Autor der ersten Auflage sein Werk einer eingehenden Umarbeitung unterzogen und es erweitert, so z. B. auf dem Gebiet der steroiden Sexualhormone und des Vitamin E. Trotzdem bleibt es eine etwas undankbare Aufgabe, den Stand der wissenschaftlichen Vitamin- und Hormonforschung auf einigen 100 Seiten darzustellen. Die Autoren behelfen sich durch fast vollständige Beschränkung auf die Chemie der genannten Wirkstoffe; dies wird zwar im Vorwort angekündigt, entspricht aber wohl nicht dem umfassenden Anspruch des Titels. Die sehr zahlreichen Literaturangaben beschränken sich ebenfalls auf das Chemische, und die in ihrer Zusammensetzung noch nicht erforschten Wirkstoffe treten zum Teil mehr in den Hintergrund, als es ihrer physiologischen Bedeutung entspricht. Bei dem Namen der Autoren erscheint es fast überflüssig auf die glänzende Darstellung der chemischen Zusammenhänge hinzuweisen. Dem Fachmann wird das Buch manche Nachschlage-Arbeit ersparen und dem Fernerstehenden, z. B. auch fortgeschrittenen Studenten der Chemie wird es eine wertvolle Lektüre sein. A. Reid.

Traité élémentaire de chimie. Von A. L. Lavoisier. XXXVIII u. 191 Seiten, 53 Fig. u. 2 Tafeln. (Paris 1937, Gauthier-Villars.) Preis fr. 21.—.

In einer Buchreihe, die die Wiederherausgabe klassischer Werke französischer Wissenschaftler zum Zweck hat, ist kürzlich Lavoisier's Lehrbuch der Chemie neu erschienen. Diese Neuausgabe unterscheidet sich von der Erstauflage des Jahres 1789 insofern, als einige Abschnitte fortgefallen sind, so der ganze zweite Teil, der eine Aufzählung und Beschreibung der zu Lavoisier's Zeiten bekannten Verbindungen enthielt, sowie einige Kapitel des dritten Teiles, in dem chemische Apparaturen und Operationen beschrieben sind. Vollständig aufgenommen ist dagegen der wichtigste, der erste Teil, der die Überschrift trägt: „Über die Bildung der Gase und ihre Zersetzung; Über die Verbrennung der einfachen Körper und die Entstehung der Säuren" und der Lavoisier's Vorstellungen und Theorien enthält.

In einem Vorwort, das Henry Le Chatelier für diesen Neudruck geschrieben hat, wird Lavoisier's Leben und sein Werk gewürdigt.

Es besteht wohl kein Zweifel darüber, daß die Neuauflage der Werke großer Naturforscher nur zu begrüßen ist, wird doch dadurch das Studium der geschichtlichen Entwicklung der Naturwissenschaften erleichtert und gefördert. In dieser Hinsicht für den Chemiker besonders wertvoll ist das Buch von Lavoisier, weil es in einem Zeitabschnitt entstanden ist, in dem die Chemie sich zur Wissenschaft entwickelt hat. H. Spandau (Greifswald).

Inhibitorwirkungen. Eine Darstellung der negativen Katalyse in Lösungen. Von Dr. Karl Weber. (Die chemische Analyse Bd. XI.) 191 Seiten, mit 32 Abbildungen und 24 Tabellen. (Stuttgart 1938, Verlag Ferd. Enke.) Preis RM 16.60; geb. RM 18.20.

Das Buch soll nach dem Titel zu urteilen die „negative Katalyse" in Lösungen behandeln. Man sollte dementsprechend erwarten, daß die Arbeiten Christiansens und Bäckströms, die ja den Begriff „negative Katalyse" zum ersten Male in die Kinetik eingeführt und die Theorie der „negativen Katalyse" auch zum ersten Male vollständig ent-

wickelt haben, als Ausgangspunkt für die weiteren Diskussionen genommen würden.

Dies geschieht jedoch nicht. Der Verfasser will vielmehr, abweichend von der ursprünglichen Definition, unter negativer Katalyse im eigentlichen Sinne nur solche Vorgänge verstanden haben, bei denen das hemmende Agens nicht dauernd chemisch verändert wird. Nach Ansicht des Verfassers soll man allerdings in dieser Hinsicht nicht zu streng vorgehen.

Gasreaktionen werden nicht und thermische Reaktionen in Lösung nur in untergeordneter Weise besprochen. Lichtreaktionen in Lösung werden dagegen recht eingehend diskutiert. Aus den angegebenen Gründen können die Inhibitorwirkungen jedoch nicht in ihrer ganzen Allgemeinheit, wie es z. B. in dem ausgezeichneten Buche von Bailey „Retardation of Chemical Reactions" London 1937 geschehen ist, das dem Verfasser und Herausgeber allem Anschein nach nicht bekannt war, behandelt werden.

Immerhin werden viele interessante Tatsachen zusammengetragen und diskutiert, so daß der Leser manche Anregung und manches Neue erfahren wird.

H. I. Schumacher.

Jahrbuch Heyden 1937. 108 Seiten. Chem. Fabrik von Heyden, Radebeul-Dresden.

Auch das Jahrbuch 1937 der Chemischen Fabrik von Heyden ist, wie die früheren Jahrgänge, zu einem willkommenen kleinen Nachschlagewerk ausgebaut, worin nicht nur die einschlägige Literatur über die pharmazeutischen Spezialpräparate der Firma, sondern auch in kleinen Abrissen die speziellen Arbeitsmethoden, die zur Prüfung der Spezialpräparate angewandt werden, reges Interesse finden dürften.

Das nicht nur adsorbierend, sondern gleichzeitig auch oligodynamisch desinfizierend wirkende Adsorgan (mit kolloidem Silber imprägnierte Kohle und kolloides Chlorsilber auf Kieselsäuregel) hat sich auf Grund der bisher erschienenen 176 experimentellen und klinischen Arbeiten als zuverlässig wirkendes Mittel bei Erkrankungen der Verdauungswege auf infektiöser oder toxischer Grundlage erwiesen. Im Expit, einem alkaloid-, narkotikum-, alkohol- und zuckerfreien Expektorans, ist erstmalig ein Proteinderivat, das Adhaegon, verwendet worden, dessen Wirksamkeit im wesentlichen auf Herabsetzung der Oberflächenspannung und auf der Bildung von Flüssigkeitsfilmen beruht, wodurch es bei Husten usw. zu einer erleichterten Expektoration kommt. Besonderer Erwähnung bedarf das Gastro-Sil, ein gelförmiges aktives Kalziumsilikat gegen Hyperazidität, das, wie sich Referent auf Grund graphischer Unterlagen selbst überzeugen konnte, in bevorzugter Weise ein hohes Säurebindungsvermögen ohne Überalkalisierung und ohne reaktive Säureproduktion zeigt.

Neben zahlreichen anderen bewährten Präparaten, deren therapeutischer Effekt wesentlich dadurch gesteigert werden konnte, daß sie als Kolloide zur Anwendung gelangen, so z. B. Peremesin (kolloides Zeroxalat) gegen Erbrechen, z. B. bei Seekrankheit, Sulfoderm-Puder (kolloider Schwefelpuder) gegen Akne, Seborrhöe und andere Hautkrankheiten usw., sind in einem II. Hauptteil die bekannten älteren Heyden'schen Präparate, z. B. Collargol, das wohl das erste pharmazeutische Kolloidpräparat überhaupt ist, ebenfalls mit dem einschlägigen Schrifttum aufgeführt. Es folgt dann das immer mehr an Bedeutung gewinnende Kapitel über die thoriumoxydhaltigen kolloiden Röntgenkontrastmittel. Umbrathor, ein nicht stabilisiertes Thoriumdioxydsol, liefert zum Unterschied von Bariumsulfat, das im wesentlichen nur „Prallbilder" ergibt, dank seiner Eigenschaft, nur auf der nicht erkrankten Schleimhaut auszuflocken, ausgezeichnete Schleimhautreliefbilder vom Magen, Darm usw. Thorotrast, das im Gegensatz zu Umbrathor gegen die flockende Wirkung von Serum usw. stabilisiert ist, ist besonders durch seine ausgedehnte Verwendung zur Arteriographie, und zwar vor allem zur Encephalarteriographie, bekannt, wie die Zahl der bis jetzt auf diesem Gebiete vorliegenden 222 Arbeiten beweist. Man erzielt durch Füllung der Blutgefäße mit Thorotrast ausgezeichnete Röntgenbilder des Gehirns und kann so die Art der Erkrankung erkennen und in vielen Fällen erfolgreich operieren.

Das Jahrbuch Heyden ist mit zahlreichen prächtigen Photographien aus den Laboratorien der Firma Heyden ausgestattet, die uns viele technische Einzelheiten verschiedener Prüfungsmethoden vermitteln.

Diese Schrift läßt überdies erkennen, daß ein chemisch-pharmazeutisches Unternehmen, das mit dem heutigen Stand der Forschung Schritt halten will, ohne modernste wissenschaftliche Einrichtungen für die Prüfung auch der physikalisch-chemischen und kolloidchemischen Eigenschaften nicht mehr denkbar ist.

Dr. Rud. Bucher (Basel).

Leinöl-Ersatzstoffe. Kunstharze, Natur- und Kunststoffe, Öle, Firnisse usw. Von Dipl.-Ing. Felix Fritz. 144 Seiten mit zahlreichen Tabellen. (Berlin-Steglitz 1938, Chemisch-technischer Verlag Dr. Gustav Bodenbender.) Preis RM 15.—.

Das Buch bringt eine Zusammenstellung des Schrifttums einschließlich der Patentliteratur über die zum Austausch des Leinöls verwendbaren Natur- und Kunststoffe. Unter den trocknenden Glyzeridölen finden die der heimischen Pflanzenwelt entnommenen besondere Beachtung. Die charakteristischen Daten der Seetier- sowie Fischöle sind kurz aufgeführt. Näher eingegangen wird auf die Verwendung von Kunstharzen und Kunststoffen in der Anstrichtechnik. Auch Kautschuk- und Chlorkautschukfirnisse, Teeröle, Asphalte, Peche, Eiweißkörper u. a. finden entsprechende Berücksichtigung.

Der Wert des Buches kann darin gesehen werden, daß es den auf diesen Gebieten arbeitenden Fachgenossen eine Auswahl von Stoffen bringen will, auf die heute die allgemeine Aufmerksamkeit gelenkt ist.

Erbring.

Grundzüge der Glashüttenkunde. Bd. I. Von E. O. Schulz. 194 Seiten mit 62 Abbildungen. (Dresden 1938, Verlag „Die Glashütte".) Preis geb. RM 6.40.

Der Versuch, dieses Gebiet in kurzer Form allgemeinverständlich zu behandeln, ist in diesem ersten Band (dem drei weitere folgen werden) in ausgezeichneter Weise gelungen.

Von den 17 Abschnitten seien die genannt, die auch für den Kolloidchemiker von Bedeutung sind: Begriff des Glaszustandes, Zähigkeit, Oberflächenkräfte, Verwitterung, Abhängigkeit der Eigenschaften von der Zusammensetzung. Besonders lesenswert ist für diese der Abschnitt über das Entglasen, d. h. die auffallenden Änderungen der inneren Dispersität.

R. E. Liesegang.

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig.
Für die Anzeigen verantwortlich: Rudolf Jänig, Dresden-Bl.
Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — DA 1200 IV. Vj. — Pl. 4.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

März 1939

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Stellv. Vorsitzende: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Prof. Dr. H. Siedentopf, Jena, Kaiser-Wilhelm-Straße 7

Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32

Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der Januar-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch R. Zeynek und K. Brass.

Stary, Dr. med. et rer. nat. Zdenko, Professor der physiologischen Chemie an der Deutschen Universität Prag.

Durch Wo. Ostwald und A. Lottermoser:

Deiß, Prof. Dipl.-Ing. E., Berlin-Steglitz, Muthesiusstraße 16.

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:

Geffken, Dr. W., Jena, Rheinlandstr. 9.

Herzer, Dr.-Ing. A., approb. Lebensmittelchemiker, Bad Schwartau/Lübeck, Bismarckstr. 1.

Tagesnachrichten

Berlin. Preisausschreiben der DECHEMA der Max-Büchner-Forschungsstiftung in Höhe von RM 3000.— zur Schaffung von für die Technik geeigneten Dispersoid-Analysen-Methoden: Für eine Reihe von technischen Materialien, wie z. B. Pigmente, keramische Stoffe, Füllstoffe, therapeutische und kosmetische Präparate, besteht das Bedürfnis, zu immer größeren Feinheiten, z. T. bis zu 1 μ, vorzugehen (Feinsiebungen, Absetzmethoden, Schlämmen u. dgl.) und durch geeignete Dispersoidanalysen den erreichten Feinheitsgrad einfach und zuverlässig festzustellen, wobei insbes. die quantitativen Verhältnisse wesentlich sind.

Es ist der Stand der Untersuchungsmethoden auf diesem Gebiete sachgemäß und kritisch darzustellen und durch technisch brauchbare Vorschläge, die das Gesamtgebiet oder einzelne Abschnitte betreffen, weiter zu entwickeln. Die erzielten Fortschritte sind durch gleichzeitig einzureichende Belege zu beweisen.

Der Einreichungstermin ist auf den 1. Oktober 1940 festgesetzt worden (nicht, wie in der „Chemischen Fabrik" **12**, S. 2 [1939] ursprünglich vermerkt, 1. Oktober 1939).

Die Teilnahmebedingungen sind zu erhalten bei der DECHEMA Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E. V., Berlin W 35, Potsdamer Str. 111.

Ein weiteres Preisausschreiben in Höhe von 1000.— RM bezieht sich auf eine Verbesserung der Reinigungsmittel und -verfahren für Aluminiumgeräte in der chemischen Technik.

Dr. P. Kluckow, wissenschaftl. Angestellter beim Staatl. Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem, wurde beauftragt, in der Fakultät für Allgem. Wissenschaften der T. H. Berlin das Gebiet der Technologie des Kautschuks in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Fortsetzung umstehend.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung

Der Vorstand der Kolloid-Gesellschaft

ladet die Mitglieder sowie Freunde und Interessenten der Kolloidwissenschaft ein zu einer

Deutsch-Britischen Kolloidchemiker-Tagung

Mitte Juni nach Leipzig.

Bei dieser gemeinschaftlichen Tagung wollen die Kolloidforscher beider Länder sich gegenseitig über ihre neueren Forschungsergebnisse berichten und über sie diskutieren. Nicht weniger wollen aber die Kolloidforscher beider Länder sich bei dieser Gemeinschaftstagung persönlich besser kennenlernen, alte persönliche Beziehungen wieder auffrischen und neue anknüpfen und entwickeln.

Es haben von Britischen Fachgenossen unter anderen ihre Teilnahme bereits zugesagt:

Prof. Dr. F. G. Donnan - London, President of the Chemical Society
Prof. Dr. E. K. Rideal - Cambridge, President of the Faraday Society
A. J. Gibson F. C. H. F. L. S. - London, President of the Oil and Colour Chemists Association.

Weitere Einzelheiten folgen im April-Heft.

Anfragen und Anmeldungen erbeten an Doz. Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2.

Berlin. Dr. Remigius Fresenius, Leiter des Chemischen Laboratoriums Fresenius, Wiesbaden, und Herausgeber der „Zeitschrift für analytische Chemie", Vorsitzender der Fachgruppe für analytische Chemie des VDCh., sowie Dr. W. Petri, Direktor des Städt. Chemischen Untersuchungsamtes Koblenz, wurden vom Führer durch Verleihung des Titels Professor ausgezeichnet.

Professor Dr. O. Hahn, Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem, begeht am 8. März 1939 seinen 60. Geburtstag.

Der Internationale Kongreß für Glas findet vom 6. bis 15. Juli 1939 in Berlin statt. Er soll die Kenntnisse über die Technik, Wissenschaft, Kunst und Kultur des Glases fördern und neue Kenntnisse und Erfahrungen auf diesen Gebieten durch internationalen Erfahrungsaustausch vermitteln. Näheres durch die Geschäftsstelle des Internationaler Kongreß für Glas, Frankfurt a. M., Junghofstr. 27, Leitung: Dr. phil. K. W. Schulze.

Clausthal. Ein Metallographischer Ferienkursus findet vom 6. bis 18. März im Metallkundlichen Institut der Bergakademie Clausthal (Harz) unter Leitung von Prof. Dr. Merz statt. Näheres durch das Institut für Metallkunde der Bergakademie Clausthal (Harz), Großer Bruch 23.

Danzig. Die 44. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft findet vom 18. bis 21. Mai 1939 in Danzig statt. Hauptthema: „Magnetismus und Chemie".

Greifswald. Dr. K. F. Jahr, Dozent für anorgan. und analyt. Chemie der Philos. Fakultät der Universität Greifswald, tritt in gleicher Eigenschaft in die Fakultät für allgem. Wissenschaften der T. H. Berlin über.

Kopenhagen.

Am 12. Februar 1933 verstarb in Kopenhagen

Prof. Dr. S. P. L. Soerensen

ein Klassiker der Kolloidchemie der Eiweißkörper, Mitbegründer der Kolloid-Gesellschaft, Präsident der dänischen Gesellschaft der Wissenschaften, im Alter von 71 Jahren. Prof. Soerensen war 37 Jahre lang Leiter des Carlsberg-Laboratoriums in Kopenhagen.

New York. Dr. F. F. Nord, Berlin, wurde zum o. Professor an der Fordham-University, New York, ernannt.

Stanford. Das XVI. National Colloid Symposium der Division of Colloid Chemistry, American Chemical Society, sowie des Committee on Colloid Science, National Research Council, findet in Stanford University, Cal., vom 6. bis 8. Juli 1939 statt.

Würzburg. Dozent Dr. Günther Briegleb wurde unter Ernennung zum a. o. Professor in der Naturwiss. Fakultät der Lehrstuhl für Physikalische Chemie übertragen.

JENA^{er} GLAS

Gaswaschflaschen und Gasverteilungsrohre

mit eingeschmolzenen Glasfilterplatten

Sonderdrucke:
4563, 4884, 5925 Gaswäsche, Sättigung von Flüssigkeiten mit Gasen, Strömungsgasanalyse

JENA^{er} GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA

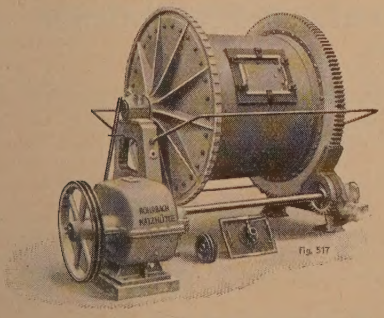
Bezug durch den Fachhandel

Rohrbach, Eisenwerk
Katzhütte, Thür. Gegr. 1563

Spezialfabrik für Trommelmühlen

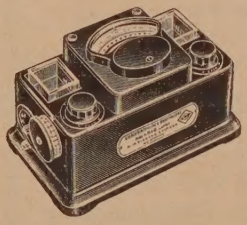
(Kugelmühlen)

für **feinste** Naßvermahlung. Ausführungen ohne oder mit Wasserkühlung, für Riemen- oder direkten Motor-Antrieb, mit Stein- oder Stahlblech-Ausfütterungen.
— Laboratoriums-Mühlen —



700 Liter-Mühle mit Motor-Antrieb

Lichtelektrisches Kolorimeter



Preis RM 350.–

Neues Universalmodell II. Mit Meßtrommel für die Kompensationsmethode. Gleichzeitig geeignet für die Ausschlags- und Vergleichsmethode.
Reflektoreinsatz für feste u. pulverförm. Körper.
Reagensglaseinsatz für Serienmessungen.
Zusatzgerät für Spektrallampen.
Monochromatische Filter.

Ausführliche Broschüre steht zur Verfügung.

Weitere Druckschriften: Photoelemente, Glanzmesser, Reflexionsmesser, Spaltokular, Beleuchtungsmesser, Multiflex-Galvanometer, Photoelektrische Schaltgeräte für automatische Regelung chem. Vorgänge.

DR. B. LANGE

SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE

Berlin-Dahlem, Garystr. 45/47 FERNRUF: 764939

Emil Passburg und Berthold Block
PB 80

Gesellschaft m. b. H.

Berlin-Charlottenburg 4
Fernsprecher: Berlin 963 123

Kolloidmühlen
Molaroidmühlen-Emulgatoren · Verdampfer
Vakuum-Trockner

Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, zu emulgieren, einzudampfen, zu trocknen, dann wenden Sie sich an uns.

Unsere Versuchsapparate sind für Industrie-Laboratorien unentbehrlich

PB 179

Membranfilter-Gesellschaft
Sartorius-Werke A.-G. & Co.
Göttingen Postfach 142

MEMBRANFILTER

Membranfilter
nach Prof. Zsigmondy
— in jeder Porenweite —
für Filtration, Ultrafiltration, Dialyse, Osmose

Apparate für Filtration und Dialyse
für Vakuum, Druck, Hochdruck

Universal-Apparatur
nach Prof. Manegold
für Dialyse, Elektrodialyse, Filtration, Elektrofiltration, Osmose u. Elektroosmose

Verlangen Sie Liste Fili 8

Kolloidchemie des Protoplasmas
Von Dr. **W. W. Lepeschkin**
früher o. ö. Professor an der Universität Kassan, jetzt Professor am Physiologischen Institut der Universität Wien
Zweite, erweiterte u. vollständig umgearb. Aufl.
(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 47)
XII, 244 Seiten, mit 29 Abb. im Text. (1938)
Preis RM 18.—, in Leinen geb. RM 19.—

INHALT (Hauptkapitel): Einleitung: 1. Kolloidchemie und lebende Materie. 2. Kolloidchemische Nomenklatur. **Erster Teil: Allgemeine Kolloidchemie der lebenden Materie.** I. Vorbemerkungen — II. Der Aggregatzustand der lebenden Materie — III. Allgemeiner kolloidchemischer Bau der lebenden Materie — IV. Zustandsänderungen des kolloiden Systems der lebenden Materie. **Zweiter Teil: Spezielle Kolloidchemie der lebenden Materie.** I. Chemische Zusammensetzung der Intermizellarphase der lebenden Materie — II. Veränderungen des dispersen Systems der lebenden Materie unter natürlichen Bedingungen — III. Veränderungen des kolloiden Systems der lebenden Materie bei der Zell-Nekrobiose und Beschädigung — IV. Tiefgreifende Veränderungen und Zerstörung des dispersen Systems der lebenden Materie, hervorgerufen durch äußere Eingriffe.

Vergl. Sie auch die Besprechung auf Seite 398 dieses Heftes!

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie
Von Dr. **R. Houwink**
Kunststoffabteilung, N. V. Philips Gloeilampenfabrieken Eindhoven, Holland
Mit einem Kapitel über **Die Plastizität der Kristalle**
von Dr. **W. G. Burgers**
Natuurkundig Laboratorium, N. V. Philips Gloeilampenfabrieken Eindhoven, Holland
Mit einem Geleitwort von Präsident Dr. Ing., Dr. Ing. e. h. **E. Seidl**
Präsident des Staatlichen Materialprüfungsamts Berlin-Dahlem
XVI, 367 Seiten, mit 230 Abbildungen. Preis RM 33.—, in Leinen geb. RM 35.—
Das Buch ist ein wissenschaftliches Werk, das die gesamte einschlägige Weltliteratur eingehend berücksichtigt. Schon aus diesem Grunde wird es in der Weltliteratur einen bevorzugten Platz einnehmen. Für den Chemiker und Physiker auf dem Gebiete der Kunststoffe ist das Buch ein unentbehrliches Rüstzeug. ***Plastische Massen***

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

Messung mit der

F. M. L. Glas-Elektrodenkette

ist jetzt

einfach — genau — billig

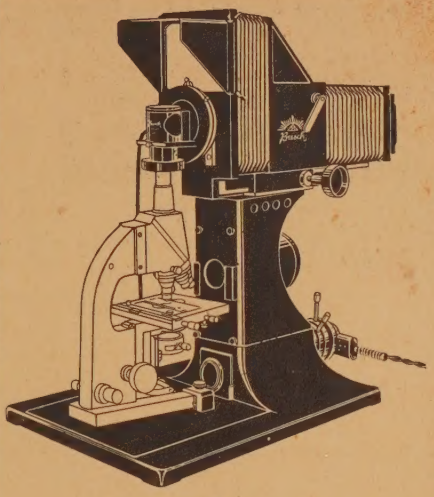
in allen, für andere Elektroden nicht geeigneten Lösungen mit unseren

normalen Jonometern

möglich.

Verlangen Sie
Sonderangebot Nr. 303 Gl.

F. & M. Lautenschläger G. m. b. H.
München 15



Busch

CITOPHOT

zur Aufnahme aller Objekte
im durchfallenden und auffallenden Licht
ist in Verbindung

mit Ihrem Mikroskop

infolge der zahlreichen Konstruktions- und Arbeitsvorteile

das moderne u. preiswerte Gerät für Mikro- und Makro-Photographie, Zeichnen und Projektion

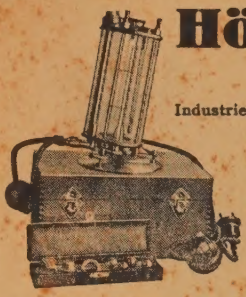
- Horizontale Lage des Kamerabalgens
- Denkbar bequeme Bedienung
- Unübertroffene Standfestigkeit für alle Vergrößerungen

Fordern Sie Prospekt, Beratung und Kostenanschlag

EMIL BUSCH AG · RATHENOW

Filed in Stacks

Höppler-Viskosimeter



Industriemodell

D.R.P.

Präzisionsmodell

Der von Wissenschaftlern, Praktikern und staatlichen Instituten anerkannte Absolutzähigkeitsmesser von Weltruf. Von allen bisher bekanntgewordenen Viskosimetern besitzt das

Höppler-Viskosimeter

den größten Meßumfang und die höchste Meßgenauigkeit.

Meßbereich: 0,01 bis 1 000 000 Centipoise (d. h. Gase und alle Flüssigkeiten sowie Pasten, Emulsionen usw. bis zur Konsistenz eines soeben noch fließenden Teers).

Meßgenauigkeit: ± 0,1 bis ± 0,5% absolut. **Meßergebnis:** im absoluten Maßsystem (Centipoise).

Temperaturbereich: von −30° bis +100 bzw. 150° C.

Zur amtlichen Eichung bei der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zugelassen.

Angebot, Literatur und Prüfungsbericht der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt durch

Gebr. Haake, Medingen bei Dresden Abteilung Apparatebau.

Wasserdichte Dächer

Wände und Mauern erhalten Sie unter Garantie durch die kalt streichbare gummiartige Dachschutz- und Isoliermasse „Paratect". Kein Ablaufen! Kein Reißen! Lieferbar in Schwarz, Rot und Grün. Prospekt 18 kostenlos.

Rost-Schutz

Rosten wird verhindert durch den metallischen Rostschutzanstrich „Paratect-Silber-Metall", spritz- u. streichfertig, äußerst ergiebig. 1 kg = ca. 15 qm. Bester Schutz für Eisen, Blech, auch für Holz und Beton. Prospekt 18 R kostenlos.

Alleinherstellerin: „Paratect", Borsdorf / Leipzig.

Einbanddecken

für den **Band 84/85** der „Kolloid-Zeitschrift" sowie für frühere Bände können Sie zum Preise von RM 2.– durch **Ihre Buchhandlung** oder vom **Verlag Theodor Steinkopff, Dresden-Bl.,** beziehen.

A.) Geschäfts- und Kredit-**AUSKUNFTE** innerh. Deutschl. direkt v. Platz RM 0.80 bzw. RM 1.— u. Freiumschlag! (Mit Abweichungen lt. Geschäftsbeding.) — Zur weit. Einführg. erhalten Nicht-Abonnent. nur geg. Einsendg. dies. Scheines ein Verzeichn. d. Auskunftserteiler u. 10 Anfragezettel auf 1 Monat z. Probe. Gesch.-Bed.: grat. u. franko!

B.) **SPEZIALAUSKUNFTE** bei Beteiligungen usw. Nach vorheriger Vereinbarung der Gebühren mit der Zentrale.

C.) **EINZUG** von **FORDERUNGEN!**

„HANDELS-RAT" R. Sommer & Co., Auskunfts- und Inkassobüro
Postanschrift: Leipzig S. 36. (Als Inkassobüro zugelassen!)

Das **Triodometer** das **Universalgerät** mit **Netzanschluß**
für **Potentiometrie Konduktometrie DK-Analyse**

Auch alle anderen Apparate für die Kolloidforschung und allgemeine Laboratoriumsaufgaben. **Entwicklungsarbeiten**

Vereinigte Laborbedarfs- u. Glaslieferungs-G. m. b. H. Berlin SO 36

Diesem Heft liegt ein Prospekt der Verlagsbuchhandlung Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., bei über Kolloidchemie und einige biologisch-medizinische Probleme (Vorträge, gehalten auf der 12. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft am 16. und 17. September 1938 in Stuttgart).